

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
CIETVIELU FIZIKAS INSTITŪTS



Jeļena Miķelsone

**HOLOGRĀFISKAIS IERAKSTS UN
VIRSMAS RELJEFA VEIDOŠANĀS
AZOBENZOLA SAVIENOJUMOS**

Disertācija

Doktora grāda iegūšanai fizikas nozarē

Apakšnozare: cietvielu fizika

Rīga, 2018

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Fizikas un matemātikas fakultātē, Fizikas nodaļā un Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas Institutā laika posmā no 2010. gada līdz 2018. gadam



LATVIJAS
UNIVERSITĀTE
ANNO 1919

EIROPAS SAVIENĪBA

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē», Nr. 2009/0138/1DP/1.1.2.1.2/09/IPIA/VIAA/004

Darbs sastāv no ievada, 9 nodaļām, nobeiguma, literatūras saraksta.

Darba forma: disertācija fizikas nozarē cietvielu fizikas apakšnozarē.

Darba zinātniskais vadītājs: *Dr. phys.* **Jānis Teteris**, vadošais pētnieks, Cietvielu fizikas institūts, Latvijas Universitāte

Darba recenzenti:

- 1) **Vjačeslavs Gerbreders**, *Dr. phys.*, DU G.Liberta Inovātīvās mikroskopijas centra vadošais pētnieks
- 2) **Andris Ozols**, *Dr. hab. phys.*, Rīgas Tehniskā universitāte; Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Tehniskās fizikas institūta Starojuma inženierfizikas profesora grupas vadītājs, profesors
- 3) **Jānis Harja**, *Dr. phys.*, University of Applied Sciences and arts, Vācija

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2018. gada 7. septembrī
Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā plkst. 16:00

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Raiņa bulvārī 19.

LU Fizikas, astronomijas un mehānikas
specializētās promocijas padomes priekšsēdētājs

Dr. phys. Uldis Rogulis

promocijas padomes sekretāre

Laureta Buševica

© Latvijas Universitāte, 2018

© Jeļena Miķelsone, 2018

Saturs

Ievads	7
Literatūras apskats	13
1. Difrakcijas režģi	13
1.1. Režģa vienādojums	14
1.2. Režģa parametri	16
1.3. Difrakcijas režģu veidi	17
1.4. Virsmas reljefa režģu iespējamās izmantošanas iespējas	19
1.4.1. Filtri	20
1.4.2. Difrakcijas nulltās kārtas pārveidotāji	21
1.4.3. Elementi gaismas ievadīšanai viļņvados	21
1.4.4. Bregu režģi	22
1.4.5. Polarizācijas atdalītāji	23
1.4.6. Šūnu audzēšana	23
1.4.7. Pielietojumi fotonikā	24
1.5. Kopsavilkums par virsmas reljefu struktūru pielietojumiem	26
2. Difrakcijas režģu hologrāfiskais ieraksts	27
2.1. Gaismas vilnis	27
2.2. Hologrāfija	29
2.3. Divu koherentu staru interferences ainas polarizācijas un intensitātes sadalījums	32
3. Fotohromie organiskie azopolimēri	36
3.1. Azobenzolu fotoķīmija	37
3.2. Azobenzolu fotoizomerizācija: Nosacījumi un kvantu iznākums	39
3.3. Azobenzolu sistēmu klases	39
3.4. Sistēma „viesis-saimnieks”	40
3.5. Azobenzolu saturošie funkcionālie polimēri	41
3.6. Azobenzolu saturošie mazmolekulārie savienojumi	42
3.7. Azoepoksīdu savienojumi	42
4. Virsmas reljefa veidošanās mehānismi	44
4.1. Termiskā gradienta mehānisms	44
4.2. Asimetriskās difūzijas modelis	45
4.3. Izomerizācijas spiediena modelis	46
4.4. Pašsaskaņota lauka teorija	48
4.5. Dielektriskās konstantes gradienta modelis	49
4.6. Elektriskā lauka gradienta spēka modelis	49
4.7. Viena dipola modelis	52
4.8. Gradienta spēka un virsmas spraiguma kombinēts daļiņu modelis	53
4.9. Marangoni efekta modelis	53
4.10. Sekkata modelis	54
4.11. Kopsavilkums par virsmas reljefa veidošanās modeļiem	55
5. Eksperimentālā metodika	57
5.1. Hologrāfiskais ieraksts	57
5.2. Fotoinducētās dubultlaušanas noteikšana	59
5.3. Fotoinducētā dihroisma noteikšana	61
5.4. Optisko spektru mērīšana	62
5.5. Masas kustības virziena noteikšana	63

6.	Paraugu izgatavošanas metodes	69
6.1.	Poliuretāns	69
6.2.	Funkcionālo polimēru plēves.....	71
6.2.1.	Azoepoksīdu plēves	71
6.2.2.	Poli(Disperse Red 1 – metakrilāts) un Poli(Disperse Red 13 – metakrilāts)	72
6.3.	Mazmolekulāri organiskie stikli	73
6.4.	Azoželatīna plēves	75
7.	Hologrāfisko režģu veidošana funkcionālos polimēros un mazmolekulāros organiskos stiklos	76
7.1.	Funkcionālu polimēru un mazmolekulāro organisko stiklu daudzveidība	76
7.2.	Caurleidības spektru analīze	76
7.3.	Hologrāfiskā ieraksta kinētika	79
7.4.	Polarizācijas ietekme	84
7.5.	Parauga biezuma ietekme	89
7.6.	Masas kustības virziens	93
7.7.	Virsmas reljefa režģa perioda ietekme	95
7.8.	Ierakstošo staru intensitātes ietekme	100
7.9.	Fotoinducētais dihroisms	102
7.10.	Fotoinducētā dubultlaušana	105
7.11.	Virsmas reljefa režģa pastiprināšana	108
7.12.	Virsmas reljefa dzēšana un reversīvs ieraksts	110
7.13.	Mazmolekulāro organisko stiklu praktiskā izmantošana.....	114
7.14.	Kopsavilkums par funkcionāliem polimēriem.....	115
8.	Virsmas reljefa veidošanās mehānisms.....	118
9.	“Saimnieks-viesis” sistēma	122
9.1.	Caurleidības spektru analīze	122
9.2.	Hologrāfiskā ieraksta kinētika	124
9.3.	Polarizācijas ietekme	125
9.4.	Masas kustības virziens	126
9.5.	Ierakstošo staru intensitātes ietekme	127
9.6.	Fotoinducētais dihroisms	127
9.7.	Fotoinducētā dubultlaušana	129
9.8.	Kopsavilkums	130
	Nobeigums.....	131
	Izmantotā literatūra.....	134
	Pateicības	153

Anotācija

Darba ietvaros tika pētīti optiskā ieraksta azobenzola materiāli: funkcionāli polimēri, mazmolekulāri organiskie stikli, „saimnieks-viesis” sistēma tiešajam hologrāfiskajam ierakstam un difraktīvi optisko elementu (DOE) izstrādes. DOE izmanto telekomunikāciju tehnoloģijās, monohromatoros, elektrooptiskās ierīcēs, dažādu filtru izveidē, mākslā, drošības sistēmās, u.c., tāpēc DOE izstrāde ir nozīmīga priekš daudzām nozarēm.

Darba laikā iegūto režģu priekšrocība ir tāda, ka tie tiek izgatavoti no salīdzinoši lētiem materiāliem, tajā skaitā no materiāliem, kuru sintēze ir vienkārša un materiāls neprasa turpmāku attīrīšanu. Tika strādāts pie materiāla fotojutības uzlabošanas un virsmas reljefa pastiprināšanas pēc hologrāfiskā ieraksta, kas ļauj samazināt ierakstam nepieciešamu enerģijas daudzumu.

Darba ietvaros tika pētīti funkcionāli polimēri, kur gaismas jutīgs azo savienojums ir kovalenti saistīts ar polimēra matricu, azobenzolu saturoši mazmolekulāri organiskie stikli, kā arī azosavienojumu – polimēra matricas jeb „saimnieks-viesis” sistēma, kur abas komponentes nav ķīmiski saistītas.

Darbā tiek apskatīta ieraksta parametru ietekme un virsmas reljefa režģa veidošanos, skaidrots tās mehānisms.

Izstrādāta netiešā metode masas kustības virziena noteikšanai virsmas reljefa režģī hologrāfiskā ieraksta laikā.

Darbā apskatīta virsmas reljefa režģu fizikāla pastiprināšanas metode, kas ļauj iegūt dziļu virsmas reljefa režģi pēc īsa hologrāfiska ieraksta.

Promocijas darbā ir aprakstīts virsmas reljefa veidošanās mehānisms.

Promocijas darbs ir izstrādāts laika posmā no 2010.-2018. gadam. Darbs sastāv no literatūras apskata, eksperimentālās metodikas apraksta un eksperimentāliem rezultātiem un to skaidrošanas. Darbā ir 9 nodaļas, 138 attēli, 6 tabulas. Izmantotas 131 atsauces. Darbs ir uzrakstīts uz 153 lapaspusēm.

Abstract

In this thesis optical holographic recording in functional polymers, low-weight molecular organic glasses, “guest-host” system was studied. Diffractive optical elements (DOE) fabrication possibilities were investigated. DOE fabrication is important for many industries because they can be used in telecommunications, monochromators, electrooptical devices, optical filters production, in art, security systems, etc.

Advantages of obtained gratings is cheap materials for synthesis, easy synthesis, no post-purifying of material is required. Enhancement of photosensitivity and surface relief grating self-enhancement process was studied. It allows decreasing energy required for surface relief grating recording.

In this thesis different material where studied and compared: functional polymers where photosensitive azocompound is covalently attached to the main polymeric chain; azobenzene containing low-weight molecular organic glasses; “guest-host” system – polymer and azocompound mixture.

Recording parameters influence on surface relief formation was studied; surface relief formation mechanism was suggested.

Indirect method for mass movement direction determination in surface relief grating was described.

Surface relief grating physical self-enhancement method was studied.

Ievads

Azosavienojumi, kas satur gaismas jutīgas hromoforu grupas, tiek plaši pētīti sakarā ar to iespējamo pielietojumu optoelektronikā un fotonikas industrijā. To savienojumi ar polimēru ķēdēm veido rezistus, kurus var izmantot tiešajam hologrāfiskajam ierakstam, kas nozīmē, ka virsmas reljefa režģis veidojas ieraksta laikā un nav nepieciešama ķīmiska kodināšana.

Tiešā ieraksta rezistos uz organisko azosavienojumu bāzes gaismas ietekmē notiek molekulu pārorientēšanās perpendikulāri gaismas elektriskā lauka vektoram, norisinās trans-cis izomerizācija, kā rezultātā mainās gaismas absorbcija, parādās fotoinducētā dubultlaušana un dihiroisms, kas arī ir nepieciešams nosacījums virsmas reljefa režģa veidošanai hologrāfiskā ieraksta laikā.

Zinātnieki vairākkārt mēģinājuši izskaidrot virsmas reljefa režģa veidošanās mehānismu, taču katrā no tiem ir savi trūkumi un pat pretrunas ar eksperimentiem. Līdz šim pašam brīdim viennozīmīga modeļa nav.

Šajā darbā tika pētīti funkcionālie polimēri, kuros funkcionālais azosavienojums ir kovalenti savienoti ar polimēra ķēdi, azobenzolu saturoši mazmolekulāri organiskie stikli, „saimnieks-viesis” sistēmas.

Virsmas reljefa režģi azo savienojumu plēvēs tika ierakstīti, izmantojot lāzeri ar viļņa garumu, kas atrodas materiāla absorbcijas joslā. Plēvēs ir iespējams ierakstīt simtiem nanometru dziļu režģi zem materiāla stiklošanas temperatūras, tomēr iegūstams dziļums ir atkarīgs no daudziem ierakstošo lāzeru starojuma un plēves materiālu īpašību parametriem.

Šī darba uzdevums ir izveidot un izpētīt materiālus, kurus var izmantot tiešajam hologrāfiskajam ierakstam. Noskaidrot fundamentālās parādības materiālos, lai varētu izskaidrot virsmas reljefa veidošanās principu un pabīdīties soli tuvāk tiešā ieraksta rezistu izmantošanai praksē.

Darba motivācija

Darbā tiek pētīti materiāli tiešajam hologrāfiskajam ierakstam, ar motivāciju izveidot tiešā ieraksta rezistu hologrāfiskajam ierakstam ar 532 nm viļņa garuma lāzeru.

Difrakcijas režģu pielietojumi ir ļoti plaši – telekomunikācijās, elektrooptiskās ierīcēs, difraktīvos optiskos elementos, drošības sistēmās, mākslā, bet uz doto momentu tiek izmantoti materiāli, kuriem ir nepieciešama pēcieraksta apstrāde – ķīmiskā kodināšana.

Tiešā ieraksta rezistam nav nepieciešama ķīmiskā kodināšana pēc hologrāfiskā ieraksta, kas padara difrakcijas režģu ierakstu videi draudzīgāku, jo kodināšanai parasti izmanto agresīvu ķīmikālijas. Tiešā ieraksta rezistā viegli var kontrolēt iegūtā virsmas reljefa augstumu, kas var samazināt ekspozīcijas laiku, jo ir precīzi zināms, cik augstu režģi izveido izmantotā doza.

Materiāli tiešajam hologrāfiskajam ierakstam tika meklēti ar lāzera starojuma ar viļņa garumu $\lambda = 532$ nm absorbciju. Šis viļņa garums tika izvēlēts, jo lāzeri ar šo viļņa garumu ir plaši pieejami, salīdzinoši lēti.

Lai iegūtu tiešā ieraksta rezistu, tika pētīti dažādi azobenzolu saturošie mazmolekulārie organiskie stikli, funkcionālie polimēri un azokrāsvielu un polimēru sajaukums jeb „saimnieks-viesis” sistēma.

Darba mērķi un uzdevumi

Darba mērķis izgatavot materiālu hologrāfiskajam ierakstam ar sekojošām īpašībām:

- 532 nm hologrāfiskā ieraksta fotojutība $1-5 \text{ J/nm}\cdot\text{cm}^2$
- Lētas izejvielas sintēzei
- Vienkārša sintēze

Lai izpildītu darba mērķus, tika izvirzītu sekojoši uzdevumi:

- 1) Sintezēt tiešā hologrāfiskā ieraksta rezistu ar lielu jutību pie 532 nm viļņa garuma
- 2) Izpētīt hologrāfiskā ieraksta procesu organiskajos azosavienojumos atkarībā no dažādiem ieraksta parametriem – ierakstošo staru intensitātes, polarizācijas, režģa perioda, rezista plēves biezuma.
- 3) Skaidrot eksperimentāli iegūtos rezultātus
- 4) Palielināt materiāla jutību, optimizējot ieraksta apstākļus vai modificējot ieraksta sintēzi
- 5) Skaidrot virsmas reljefa veidošanās mehānismu

Darbs tika organizēts sekojošā veidā: tika sintezēts vai iegādāts materiāls, no šī materiāla tika veidotas plānās kārtiņas. Pēc plāno kārtiņu izgatavošanas, tajās tika pētītas optiskās īpašības – optiskie spektri, fotoinducētā dihroisma un dubultlaušanas parādības, tika veikts hologrāfiskais ieraksts. Iegūtie dati tika apkopoti un balstoties uz rezultātiem, tika modificēts materiāla sastāvs, ieraksta apstākļi vai pētīts cits savienojums.

Autora ieguldījums

Darbs ir veikts Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas institūtā. Autora veikums ir azoželatīna, azoepoksīdu, plēvju sintēze; visu pētīto materiālu plāno kārtiņu taisīšana, hologrāfiskās iekārtas izveidošana vai esošās papildināšana, optisko spektru mērīšana, difrakcijas režģu ieraksts, fotoinducētā dihroisma un dubultlaušanas eksperimentu veikšana. Datu apstrāde, apkopojums un izskaidrojums. Darbs ir apspriests Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas institūta zinātniskajā seminārā promocijas darba priekšizstāvēšanā 2017. gada 26. oktobrī.

Darba zinātniskā novitāte

- Izstrādāta azoepoksīdu plēvju sintēze un optimizēts tiešā hologrāfiskā ieraksta process plēvēs
- Piedāvāta virsmas reljefa režģa nehologrāfiska, kontrolējama pastiprināšana
- Funkcionālu polimēru, mazmolekulāru organisku stiklu un „saimnieks-viesis” sistēmas uz azosavienojumu bāzes izpēte un salīdzināšana
- Izstrādāta masas kustības virziena noteikšanas netieša metode
- Virsmas reljefa režģa veidošanās mehānisma apraksts

Apzīmējumu lapa

Biežāk izmantotie apzīmējumi. Ja tekstā pie konkrētas formulas norādīts cits burta apzīmējums, ticēt tekstā rakstītam:

DE – difrakcijas efektivitāte;

m – difrakcijas kārtā;

λ – gaismas viļņa garums;

Λ – režģa periods;

φ – leņķis starp krītošās gaismas plakni un režģa normāli;

α – leņķis starp normāli un ierosinošu gaismu;

β – leņķis starp difragētu gaismu un normāli;

$\Delta\lambda$ – viļņa garums, par kuru atšķiras divi blakus esoši viļņa garumi, kurus var atšķirt (brīvais spektrālais apgabals);

N – līniju skaits vienā milimetrā;

n – gaismas laušanas koeficients;

k – absorbcijas koeficients;

d_{opt} – optiskais ceļš;

d – kārtiņas biezums;

Δk – absorbcijas koeficienta izmaiņas;

Δn – gaismas laušanas koeficienta izmaiņas;

Q – Kleina parametrs;

ω – leņķiskā frekvence;

f – frekvence;

Φ – viļņa fāze;

s – lineāri vertikāli polarizēta gaisma attiecībā pret režģa vektoru;

p – lineāri horizontāli polarizēta gaisma attiecībā pret režģa vektoru;

R – pa kreisi cirkulāri polarizēta gaisma;

L – pa labi cirkulāri polarizēta gaisma;

$s-s$ – divi ierakstoši stari ar lineāri vertikāli polarizētu gaismu attiecībā pret režģa vektoru;

$p-p$ – divi ierakstoši stari ar lineāri horizontāli polarizētu gaismu attiecībā pret režģa vektoru;

$R-L$ – pretēji cirkulāri polarizēti ierakstošie stari;

RL/LR – pretēji cirkulāri polarizēti ierakstošie stari, kad nav zināms katra no stara virziens – var būt pa labi-pa kreisi polarizēti vai pa labi-pa kreisi;

$+45/-45$ – lineāri ortogonāli polarizēti ierakstošie stari viens no stariem $+45$ grādi leņķī, otrs – -45 grādu leņķī;

RR/LL – vienādi cirkulāri polarizēti ierakstošie stari, kad nav zināms katra no stara virziens – var būt abi pa labi vai abi pa pa kreisi polarizēti;

C – interferences kontrasts;

E – trans izomērs;

Z – cis izomērs;

n_s – gaismas laušanas koeficients „s” polarizācijas apgabalā jeb ordinārais stars;

n_p – gaismas laušanas koeficients „p” polarizācijas apgabalā jeb ekstraordinārais stars;

Δn – gaismas laušanas koeficienta modulācija;

A_{\parallel} – ierosinošā stara optiskais blīvums;

A_{\perp} – nolasošā stara optiskais blīvums;

α – absorbcijas koeficients;

ε_v – virsmas enerģija;

σ – vides spraiguma koeficients;

S – virsmas laukums;

h – virsmas reljefa augstums;

Ψ – pusviļņa plāksnītes pagrieziena leņķis.

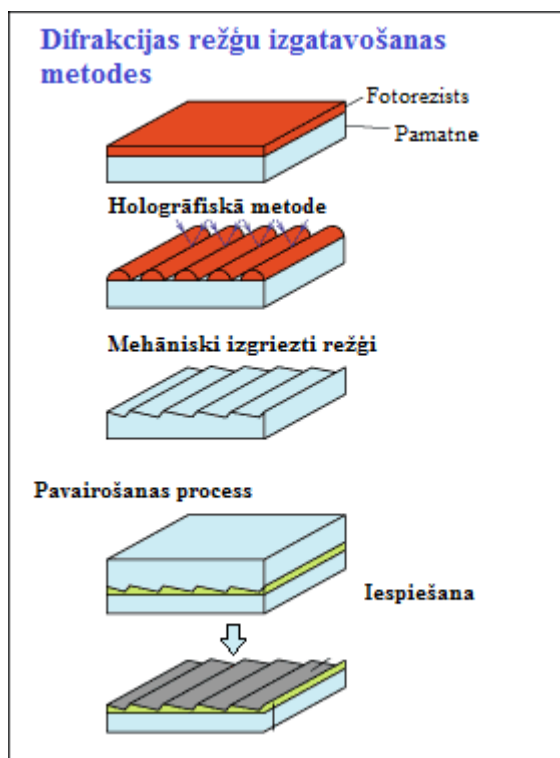
Literatūras apskats

1. Difrakcijas režģi

Difrakcijas režģis ir atstarojošu un/vai caurlaidības elementu apkopojums, kas ir atrodas viens no otra noteiktā attālumā, kas ir salīdzināms ar pētāmo gaismas viļņa garumu. Difrakcijas režģi var stādīties priekšā kā difrakcijas elementu kopa, piemēram, caurlaidošu spraugu kopa (apertūras) uz caurspīdīga ekrāna vai atstarojošu līnijveida iedobīšu kopa. Fizikāls skaidrojums difrakcijas režģim ir gaismas laušanas koeficienta periodiska telpiska variācija. Elektromagnētiskais vilnis, kas mijiedarbojas ar difrakcijas režģi iegūst elektriskā lauka amplitūdu, fāzi vai abus – amplitūdu un fāzi, kādu tam nosaka difrakcijas režģis gaismas laušanas koeficienta periodiskās variācijas dēļ blakus režģa virsmai.

Režģi var būt caurlaidības vai atstarojošie (atkarībā no darbības principa). Caurleidības režģus iegūst, ja abi ierakstošie stari krīt uz fotojutīgu plati no vienas puses, bet atstarojošie režģi tiek iegūti, ja ierakstošie stari tiek virzīti uz fotojutīgu plati no pretējām pusēm.

Režģus vēl iedala amplitūdas (periodiskas amplitūdas izmaiņas) vai fāzes (periodiskas fāzes izmaiņas) režģos.



Att.1.1: Difrakcijas režģu izgatavošanas metodes.

No izgatavošanas principa režģus iedala 3 veidos (att. 1.1): režģos, kas iegūti mehāniskās iespiešanas ceļā. Tādiem režģiem ir raksturīga trīsstūrveida profils. Režģus var izgatavot hologrāfiskā ceļā. Tādiem režģiem ir raksturīgs sinusoīdāls profils, kas atkārto interferences ainas profilu. Difrakcijas režģus var izveidot arī pavairojot esošos režģus, kas iegūti mehāniskā vai hologrāfiskā ceļā [1-3].

1.1. Režģa vienādojums

Monohromatiska gaisma, difragē no difrakcijas režģa stingri noteiktos virzienos. Gaisma, kas difragē uz katras režģa līnijas veido viļņa frontes. Varam iedomājamies katru režģa līniju kā spraug-veida gaismas avotu, no kura izplatās viļņa frontes. Režģa unikalitāte slēpjas tādā aspektā, ka ir noteikta leņķu kopa, kuros viļņa fronte no vienas līnijas ir fāzē ar viļņa fronti, kas nāk no jebkuras citas režģa līnijas, līdz ar to veidojas konstruktīvā interference un parādās difrakcijas maksimums. Visi pārējie viļņi dzēšas destruktīvās interferences dēļ.

Difrakcijas leņķi ir atkarīgi no režģa konstantes A un viļņa garuma λ attiecības, kas nozīmē, ka dažādi viļņa garumi tiek atdalīti, jo difragē dažādos leņķos. Difrakcijas leņķus nosaka difrakcijas režģa vienādojums un tos sauc par difrakcijas kārtām m (att. 1.1.1.).

Režģa vienādojums [3]:

$$m\lambda = \Lambda \cos \gamma (\sin \beta + \sin \alpha), \text{ kur} \quad (1.1.1)$$

m – difrakcijas kārtā

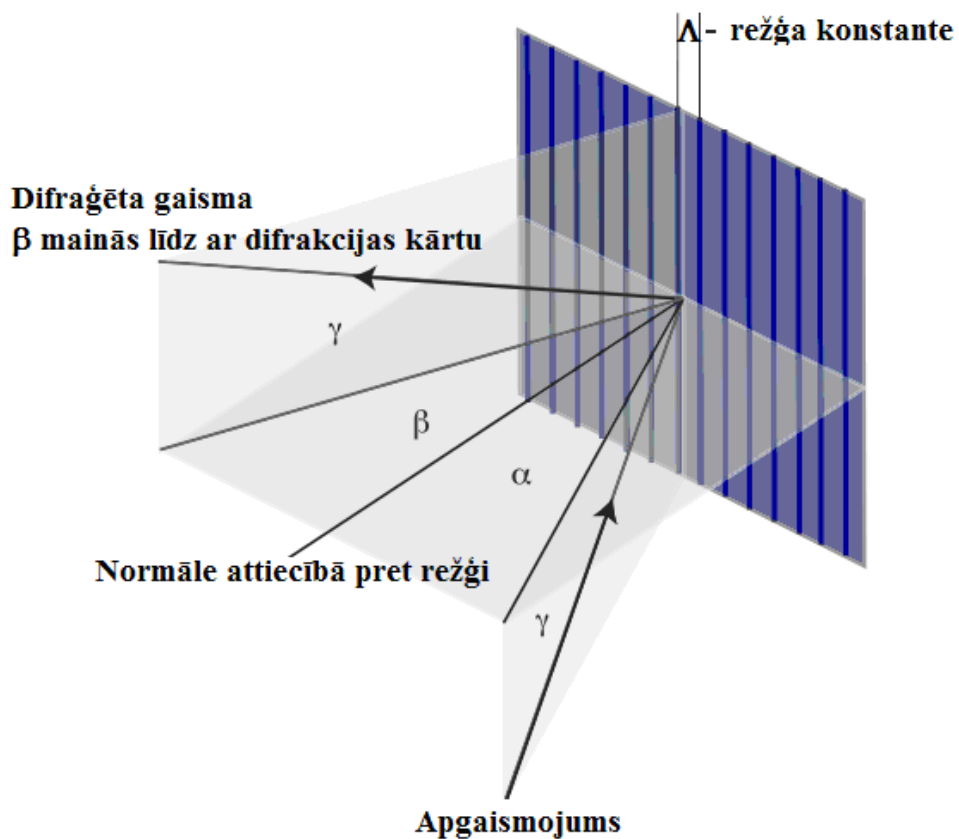
λ – gaismas viļņa garums

Λ – režģa periods

γ – leņķis starp krītošās gaismas plakni un režģa normāli

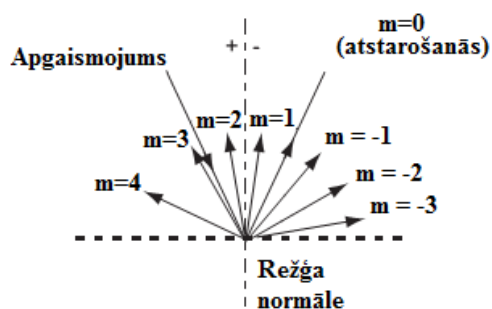
α – leņķis starp normāli un ierosinošu gaismu

β – leņķis starp difragētu gaismu un normāli

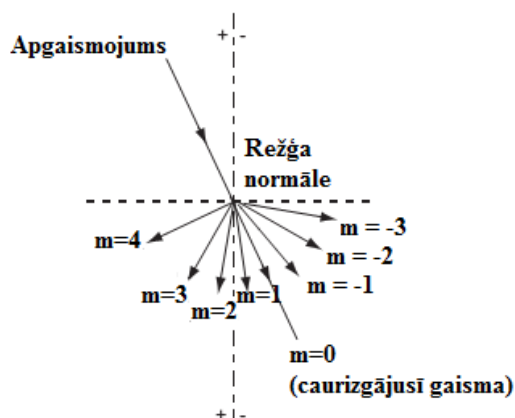


Att. 1.1.1 Krītošās gaismas difrakcijas uz difrakcijas režģa, kad krītošais apgaismojums nav perpendikulārs režģim [3].

Atstarošanas režģis



Caurlaidības režģis



Att. 1.1.2. Krītošās gaismas difrakcijas uz difrakcijas režģa, kad krītošais apgaismojums ir perpendikulārs režģim [3].

Režģim, kas tiek apgaismots no plaknes, kas ir perpendikulāra režģim, režģa vienādojums vienkāršojas:

$$m\lambda = \Lambda(\sin \beta + \sin \alpha). \quad (1.1.2)$$

Kad režģis tiek apgaismots pa normāli, režģa vienādojums vēl vairāk vienkāršojas:

$$m\lambda = \Lambda \sin \beta. \quad (1.1.3)$$

[1-3].

1.2. Režģa parametri

Plakano caurlaidības difrakcijas režģi raksturo hromatiskā izšķirtspēja, kas ir atkarīga no līniju skaita uz vienu milimetru. Jo vairāk ir līniju uz milimetru, jo šaurāks ir difrakcijas maksimums un izšķiršanas spēja pieaug:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN, \text{ kur} \quad (1.2.1)$$

λ – gaismas viļņa garums

$\Delta\lambda$ – viļņa garums, par kuru atšķiras divi blakus esoši viļņa garumi, kurus var atšķirt (brīvais spektrālais apgabals)

m – difrakcijas kārtā

N – līniju skaits vienā milimetrā.

Brīvais spektrālais apgabals $\Delta\lambda$ izsakām pēc sekojošās formulas:

$$\Delta\lambda = \frac{m+1}{m} \lambda_1 - \lambda_1 = \frac{\lambda_1}{m}. \quad (1.2.2)$$

[1;3].

1.3. Difrakcijas režģu veidi

Difrakcijas režģi no topoloģiskā viedokļa iedalās divos veidos – tilpuma un virsmas reljefa režģos (att.1.3.1). Virsmas reljefa režģiem gaismas difragē no režģa virsmas, bet tilpuma režģiem – difrakcija notiek materiāla tilpumā.

Ja klasificē difrakcijas režģus pēc fotoinducētām izmaiņām materiālā, tad jāskatās kas izraisa optiskās caurlaidības izmaiņas [4]. Izšķir amplitūdas un fāzu difrakcijas režģus.

Katru vidi, kurā izplatās gaisma, raksturo kompleksais gaismas gaišanas koeficients:

$$\tilde{n} = n + ik, \quad (1.3.1)$$

kur n – gaismas laušanas koeficients; k – absorbcijas koeficients un jebkurš fotoinducēts efekts ir optiskā ceļa garuma d_{opt} izmaiņu rezultāts:

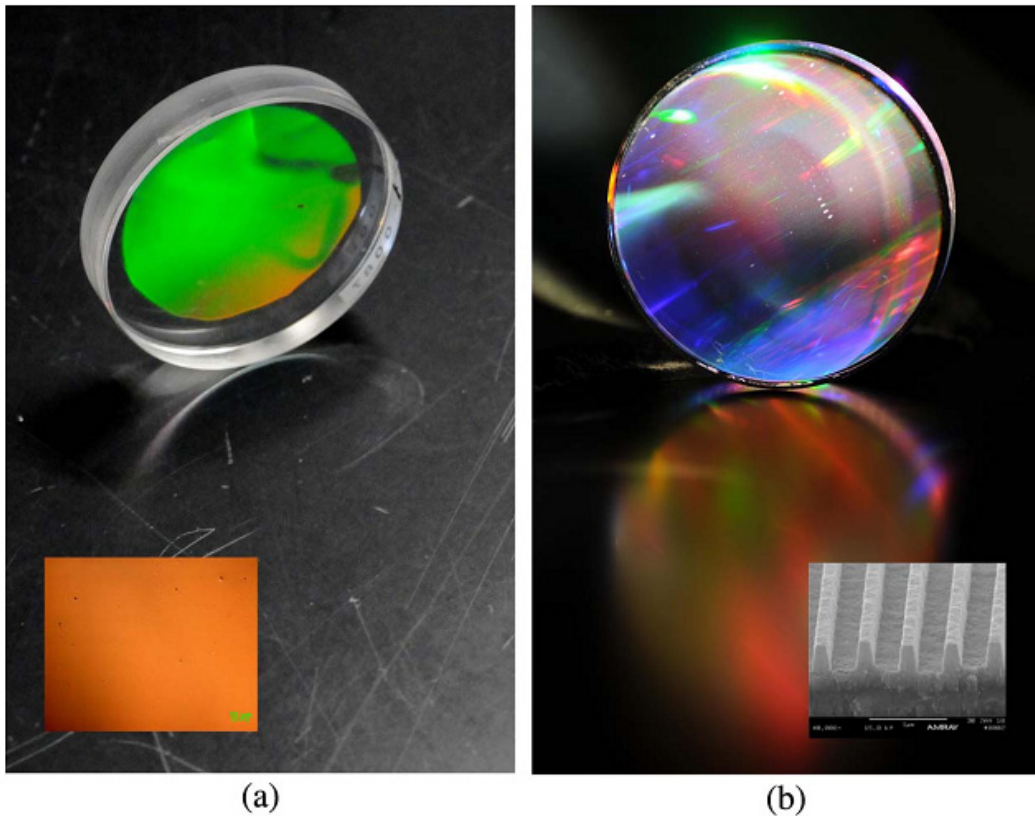
$$d_{opt} = dn, \text{ kur} \quad (1.3.2)$$

d – kārtiņas biezums.

Ja fotoinducēto procesu rezultātā absorbcijas koeficienta izmaiņas Δk ir lielākas kā gaismas laušanas koeficienta izmaiņas Δn ($\Delta k \gg \Delta n$), tad izveidotais režģis ir *amplitūdas*, jo vairāk tiek ietekmēta caurlaidība.

Ja fotoinducēto procesu rezultātā vairāk tiek ietekmēta fāze, tad iegūst *fāzu* difrakcijas režģi, kur gaismas laušanas koeficienta izmaiņas ir lielāki par absorbcijas koeficienta izmaiņām ($\Delta k \ll \Delta n$).

Tilpuma režģi (jeb 3D režģi) var būt gan fāzes, gan amplitūdas, atkarībā no tā, kāda optiskā konstante (n vai k) izmaina optiskā ceļa garumu.



Att.1.3.1. a) tilpuma caurlaidības režģis, 2400 līnijas uz mm, caurlaidības režģis dihromētā želatīna plēvē un režģa virsmas topoloģijas mikroskopa attēls; b) virsmas reljefa atstarošanas režģis: 1780 līnijas/mm, daudzslāņu dielektrisks režģis un atbilstošs virsmas profils [5].

Hologrammas (difrakcijas režģi) tāpat var tikt iedalīti biežajās (3-D) vai plānajās (2-D), izmantojot Kleina parametru Q :

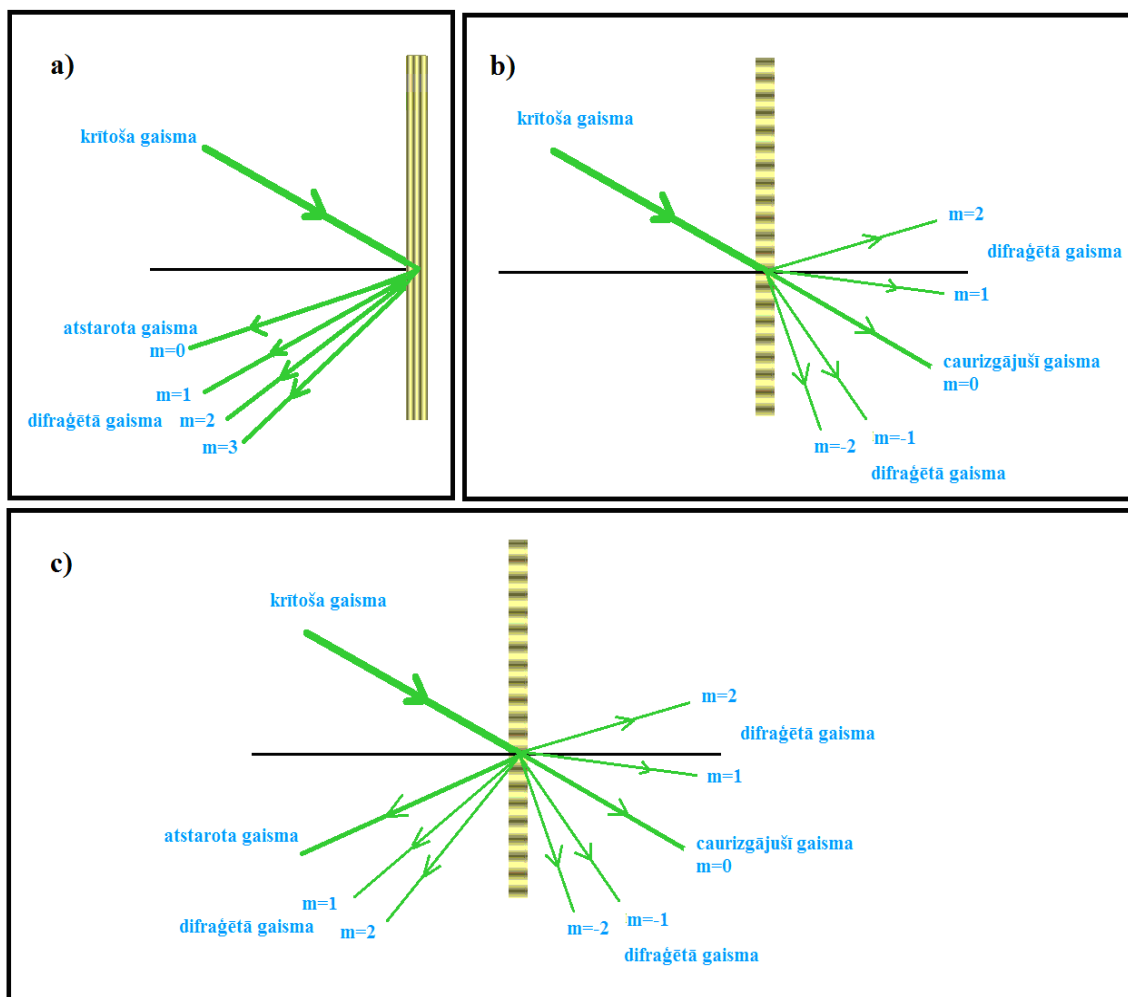
$$Q = \frac{2\pi\lambda d}{n\Lambda^2}, \text{ kur} \quad (1.3.3)$$

λ – ierakstošā viļņa garums;

Λ – režģa periods.

Ja $Q \geq 10$, hologramma tiek kvalificēta kā biežā.

Tāpat režģus var kvalificēt pēc gaismas izplatīšanas virziena (att. 1.3.2.): ja difragētā gaisma atstarojas un difrakcijas maksimumi novērojami vienā difrakcijas režģa pusē, tad režģis ir *atstarošanās (refleksijas)*. Ja difrakcijas maksimumi ir novērojami otrajā režģa pusē attiecībā pret krītošo gaismu, tad režģis ir *caurlaidības (transmisijas)*. Ir arī režģi, kas vienlaicīgi darbojas kā atstarošanas un caurlaidības režģis [1].



Att. 1.3.2. a) gaismas difrakcija atstarošanas režģī; b) gaismas difrakcijas caurlaidības režģī; c) gaismas difrakcija kombinētā atstarošanas un caurlaidības režģī.

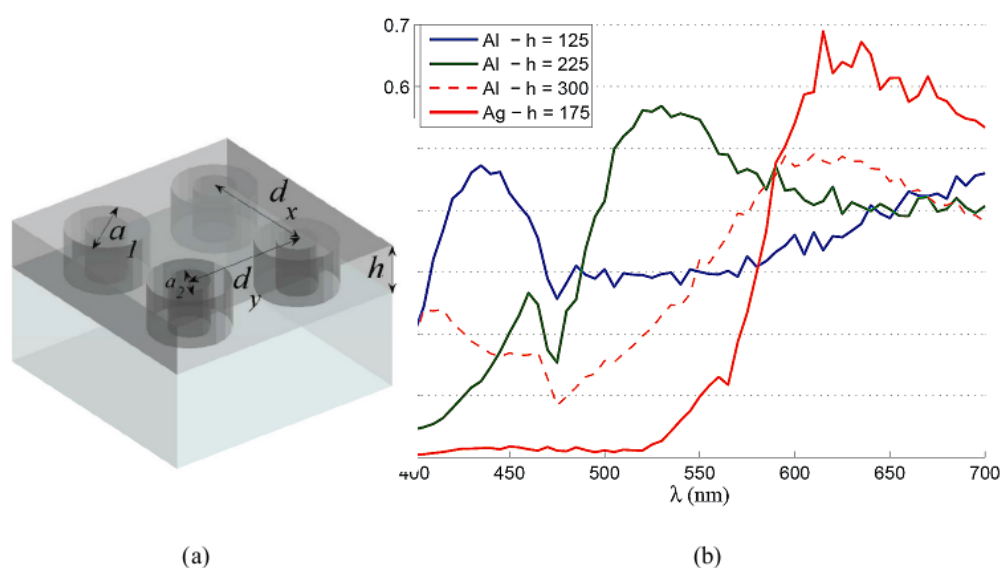
1.4. Virsmas reljefa režģu iespējamās izmantošanas iespējas

Gaismas spēja deformēt polimēru virsmu zem stiklošanas temperatūras T_g ir salīdzinoši jauna parādība ar daudzām potenciālām pielietojuma iespējām. Virsmas reljefa režģu tehnoloģiskās izmantošanas iespējas tika apzinātas uzreiz pēc šīs parādības atklāšanas 1995. gadā [6]. Tomēr lielāki pētījumi pašlaik notiek virsmas reljefa procesa izskaidrošanai un parādības novērošanai pie dažādiem eksperimentāliem apstākļiem, kā arī jaunu materiālu radīšanai virsmas reljefa veidošanai. Neskatoties uz to, daži pielietojumi azosavienojumu virsmas reljefa režģiem tika izveidoti un demonstrēti. Tālāk apskatīsim dažus no tiem.

1.4.1. Filtri

Virsmas reljefa režģus var izmantot šauras joslas viļņvadu filtriem. Filtrs sastāv no stikla pamatnes, uz kuras atrodas viļņvadi, un uz viļņvadiem ir uzklāta polimēra plēve, kurā ir ierakstīts virsmas reljefa režģis. Režģis kalpo kā gaismas ievadierīce viļņvadā, turklāt gaismas stara virzienu var viegli mainīt, grozot filtru par noteiktu leņķi [7].

Tāpat filtrus var veidot no tilpuma režģiem. Ja polimēra plēve ir pietiekami bieza, tajā ir iespējams izveidot Bregu režģi, kurš difragē gaismu šaurā joslā noteiktos virzienos. Šādus filtrus var izmantot telekomunikācijās signāla ievadam viļņvadā [8].



Att. 1.4.1.1. a) nanostruktūra no koaksiāliem metāliskiem cilindriem ar periodu 300 nm, ārējo diametru 260 nm un iekšējo diametru 160 nm. b) caurlaidības spektrs strukturām no dažādiem metāliem un cilindru augstumu [2].

Dažos gadījumos ir nepieciešami platas joslas filtri ar leņķisko un polarizācijas invarianci attiecībā pret krītošo vilni. Tādām īpašībām jāpiemīt krāsainiem filtriem, kurus izmanto lai atdalītu RGB krāsas uz katra pikseļa CCD kamerās. Viens no piemēriem ir redzams attēlā 1.4.1.1. Filtrs sastāv no vairākiem maziem režģiem, kuru kuri atrodas uz metāliskiem cilindriskās formas kalniņiem ar dažādu diametru un augstumu. Šādi filtri var filtrēt gaismu dažādā spektrālā apgabalā, atkarībā no to ģeometriskiem parametriem [2; 9].

1.4.2. Difrakcijas nulltās kārtas pārveidotāji

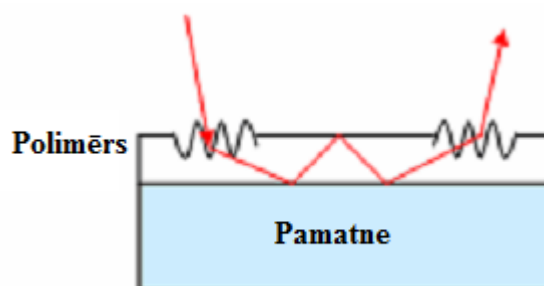
Difrakcijas nulltās kārtas pārveidotāji izmaina caurizgājušās gaismas spektrālo sastāvu, izmantojot augstāku kārtu difrakcijas maksimumus. Pārveidotāji parasti sastāv no režģa, kuru iespējamas pavairot. Režģa izgatavošanai izmanto neabsorbējošus materiālus, kas neizbalē, lai saglabātu savu funkcionalitāti [2].

Citu nulltās kārtas pārveidotāju pielietojums ir režģi periodiem, kas ir mazāki par gaismas viļņa garumu plēvē un pamatnē. Šādus režģus sauc par subviļņa garuma režģiem, un tie nodrošina, ka augstāku kārtu difrakcijas maksimumi neparādās. Šādus režģus izmanto integrētās optiskās ierīcēs, izmanto, lai pārnestu vai pārslēgtu enerģiju dielektriskos vai metāliskos viļņvados, lai izmainītu darbības režīma virzienu vai lai fokusētu gaismu [2].

Tāpat režģus, kuri ir ierakstīti ar vairāk kā diviem stariem, var izmantot kā antirefleksijas pārklājumus, izprintējot tos uz caurspīdīgās polimēra plēves. Šādiem režģiem jābūt mazam periodam, lai nerastos augstāku kārtu difrakcijas kārtas [10].

1.4.3. Elementi gaismas ievadīšanai viļņvados

Fotonikas viens no lielākajiem izaicinājumiem ir gaismas ievadīšana viļņvados. Parasti šim nolūkam izmanto prizmas, kas ir pielīmētas pie ieejas punkta. Ņemot vērā, ka režģu difrakcijas efektivitāte ir pietiekami liela, tie veiksmīgi var aizstāt prizmas, un ievadīt gaismu viļņvados att. 1.4.3.1.



Att. 1.4.3.1 Gaismas ievadīšanas un izvadīšana procesa shematisks attēlojums, izmantojot virsmas reljefa režģi virs viļņvada.

Virsmas reljefa režģis var būt novietots vai nu uz visas azopolimēra virsmas, vai tikai pie viļņvada izejas. Pēdējo režģi iespējams izveidot, ja uzpilda uz viļņvada azopolimēra maisījumu, iztvaiko šķīdinātāju un ar lāzera stariem ieraksta režģi [11-13]. Šāda izgatavošanas metode ļauj ievadīt gaismu ar dažādiem viļņa garumiem.

1.4.4. Bregu režģi

Tāpat pilnīgi gaismas absorbciju var novērot, izmantojot Brega režģus. Atkarībā no Brega režģa perioda, tas absorbēs noteiktu šauru spektrālu apgabalu šaurā leņķiskā apgabalā att 1.4.4.1. Parādību var izmantot tā saucamo „notch” filtru veidošanai [14]

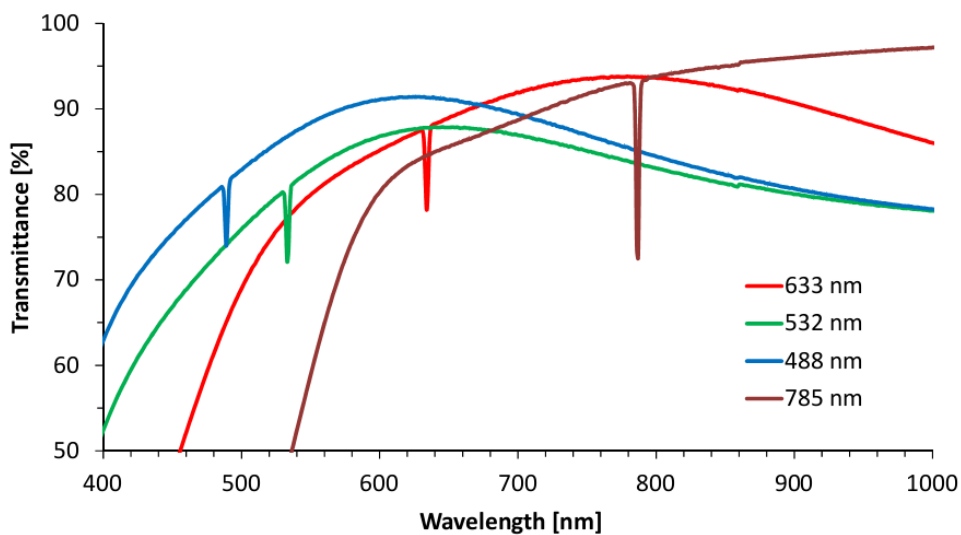
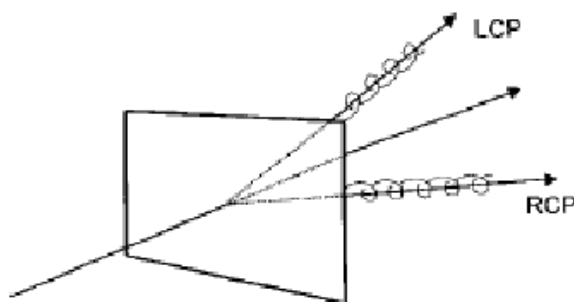


Figure 8. Transmission spectra of BNFs (with ARC) at different wavelengths.

Att. 1.4.4.1 Caurlaidības spektri Brega reflektoriem, kas darbojas pie dažādiem viļņa garumiem [14].

1.4.5. Polarizācijas atdalītāji

Virsmas reljefa režģus var izmantot kā polarizācijas atdalītājus. Azosavienojumus ir iespējams kontrolēt ar polarizētu gaismu, tāpēc tajos ir iespējams ierakstīt ne tikai intensitātes hologrammas, bet arī polarizācijas hologrammas. Ja režģi raksta ar

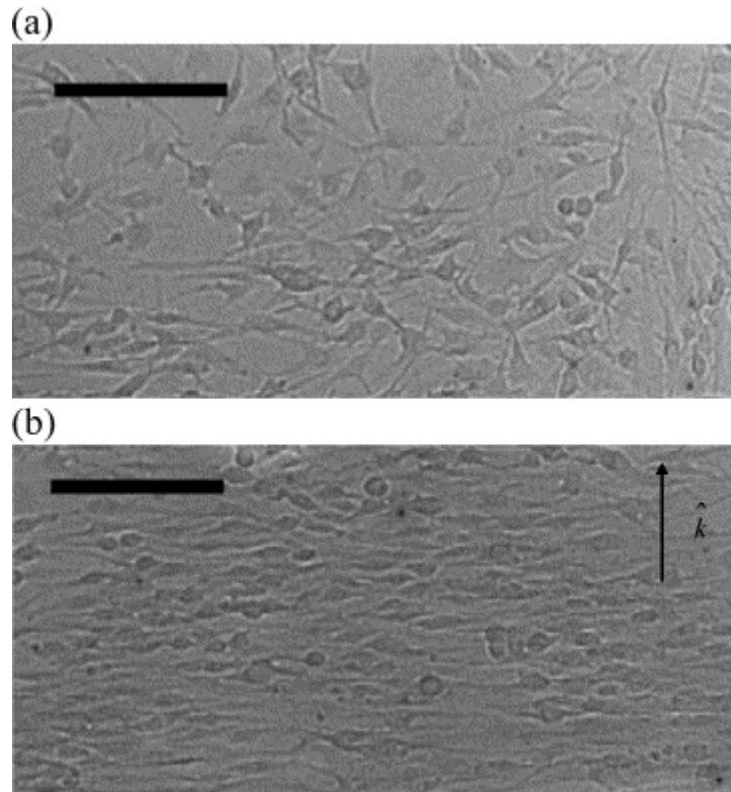


Att. 1.4.5.1. Polarizācijas atdalītāja shematiskais attēlojums [15].

pretēji cirkulāriem diviem stariem, tad uz virsmas ir ļoti neliels intensitātes sadalījums un pastāv polarizācijas sadalījums. Tas rada azomolekulu telpisku sadalījumu tilpumā. Kad nepolarizēta gaisma iet cauri šādam režģim, pa labi cirkulāra polarizācija tiek difragētā vienā virzienā, bet pa kreisi cirkulārā – pretējā virzienā (att. 1.4.5.1). Režģis darbojas kā polarizācijas atdalītājs [15]. Tāpat ir iespējams panāks, lai difragē lineāri polarizēta gaisma [16].

1.4.6. Šūnu audzēšana

Šūnu-virsmas mijiedarbība un šūnu strukturēšana ir ļoti svarīga gan zinātnē, gan inženierzinātnēs. Kontrolētu šūnu augšanu uz strukturētas virsmas var izmantot nervu sistēmas organizācijā, biosavienotības testos biomedicīniskiem implantiem vai protēzēm, kā arī augstas izšķirtspējas biosensoros.



Att. 1.4.6.1. a) šūnas izaudzētas uz plakanas virsmas; b) šūnas izaudzētas uz virsmas reljefa režģa [17].

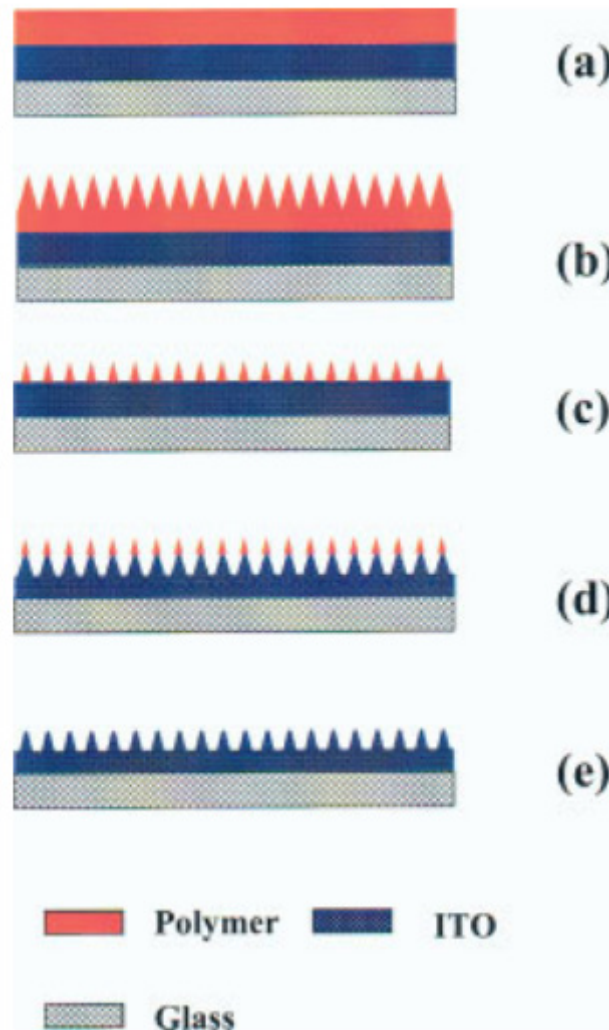
Baacs ar savu grupu izaudzēja primāru cilvēka astrocītus (HAs) uz hologrāfiski veidota virsmas reljefa ar periodu $1\ \mu\text{m}$ un dziļumu $250\ \text{nm}$ [17]. Šūnas sākotnēji tika piestiprinātas virsmas reljefa režģim, veidojot monoslāni, un orientētas gar režģa virzienu. Izaudzētās šūnas uz plakanas virsmas un virsmas reljefa režģa ir parādītas attēlā 1.3.6.1. Uz plakanās virsmas (a attēls) šūnas tika izvietotas haotiski un veidoja vairākus slāņus, bet uz virsmas reljefa režģa šūnas saglabāja savu virzienu pat pēc 7 dienām. Eksperiments parāda, ka virsmas reljefa režģis var tikt veiksmīgi izmantots šūnu orientēšanā un organizēšanā.

1.4.7. Pielietojumi fotonikā

Lai izveidotu tādas ierīces kā plāno kārtiņu tranzistorus, šķidro kristālu displeju, organiskas gaismas diodes vai plazmas displeju paneļus ir nepieciešami strukturēti caurspīdīgi slāņi.

Jangs (Yang) ar savu grupu ierosināja strukturēt caurspīdīgās virsmas ar virsmas reljefa režģiem, kas ir ierakstīti azosavienojumos [18].

Lai izveidotu strukturētu pamatni, uz stikla pamatnes uzklāja ITO, kam virsū uzklāja azopolimēra plēvi (att. 1.4.7.1. a), kurā ar hologrāfisko metodi ierakstīja virsmas reljefa režģi (att. 1.4.7.1. b). Ar plazmas kodinātāju režģa dziļums tika palielināts, lai tas saskartos ar ITO slāni (att. 1.4.7.1. c). Pēc tam ITO slānis tika kodināts (att. 1.3.7.1. d) un izveidots režģis tika skalots piemērotā šķīdinātājā, lai noņemtu azosavienojuma pārpalikumus (att. 1.4.7.1. e).



Att. 1.4.7.1. Pamatnes strukturēšanas process. a) izveidots paraugs; b) paraugā ieraksta virsmas reljefa režģi; c) azopolimēru nokodina ar plazmas kodinātāju; d) Nokodina ITO slāni; e) izmantojot piemērotu šķīdinātāju azosavienojuma paliekas tiek nomazgātas [18].

1.5. Kopsavilkums par virsmas reljefu struktūru pielietojumiem

Iepriekšējos paragrāfos tika apskatīti vairāki virsmas reljefu pielietojumi, tāpat vēl ir daudz citu pielietojumu: hologrammu izveidē [19], šķidro kristālu orientēšanā [20-21], elektrooptiskās ierīces, otrās harmonikas ģenerēšana [22-27], integrētā optikā un plasmonu ierīcēs, staru dalītājos, fotoniskos kristālos u.c. [2].

Difrakcijas režģi tiek izmantoti gan zinātnē, gan inženierzinātnēs. To pielietojumu klāsts ir plašs, tāpēc režģu izveide un režģu izveidošanai piemērotu materiālu izpēte ir nozīmīga zinātnes un optoelektrisko tehnoloģiju attīstībā.

2. Difrakcijas režģu hologrāfiskais ieraksts

Kopš 1960. gada kļuva iespējams izveidot hologrāfiskus difrakcijas režģus, kas atšķiras no mehāniski veidotiem režģiem ne tikai pēc topogrāfijas, bet arī materiālu dažādības un izveidošanas sarežģītības. Hologrāfiskā ieraksta metode balstās uz divu staru interferences ainu (intensitātes vai polarizācijas) ierakstu gaismas jutīgā materiālā.

1901. gadā franču zinātnieks Aime Kattons (Aimé Cotton) izveidoja eksperimentālu interferences ainu režģi, fotografējot stāvošus viļņus, 50 gadus pirms Gabors lika hologrāfijas pamatus. Pēc dažām dekādēm Maikelsons (Michelson) aprakstīja, ka interferences ainu režģu izveide ir acīmredzama, bet neiespējama, jo neeksistē monohromatiskās gaismas avots ar nepieciešamu intensitāti un uzskatīja, ka arī neeksistē gaismas jutīgs materiāls, kurā iespējama nepieciešama izšķirtspēja. 1960. gadā pirmie lāzери un fotojutīgie materiāli ar augstu izšķiršanas spēju kļuva pieejami un 1967. gadā D. Rūdolfs (D. Rudolph), A. Labeiri (A. Labeyrie) un J. Flamands (J. Flamand) izveidoja pirmos spektroskopiskās kvalitātes interferences difrakcijas režģus [28-29].

2.1. Gaismas vilnis

Vilnis atbilst telpiskās izplatīšanas oscilācijām. Elektriskā lauka $E(t)$ oscilācijas dotajā punktā, šajā gadījumā sākuma punktā, var aprakstīt ar sekojošu vienādojumu:

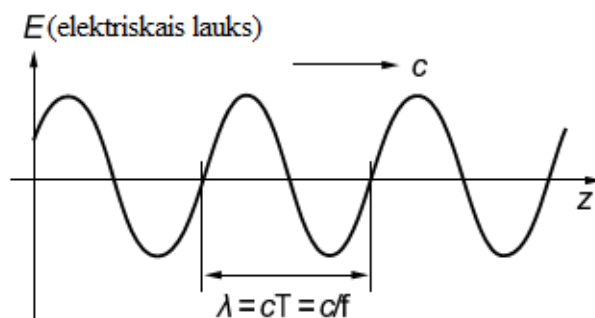
$$E(t) = A \cos(2\pi ft + \varphi) = A \cos(\omega t + \varphi), \text{ kur} \quad (2.1.1)$$

A – elektriskā lauka oscilāciju amplitūda;

φ – sākuma fāze, kad $t=0$;

ω – leņķiskā frekvence;

f – frekvence.



Att. 2.1.1. Viļņa shematiskais attēlojums [30]

Elektriskais lauks izplatās z -virzienā (att. 2.1.1.). Viļņa raksturlielumi ir:

- viļņa garums λ , kas ir attālums starp diviem punktiem, kas svārstās vienādā fāzē;
- periods T – laiks, kurā vilnis, izplatoties ar gaismas ātrumu c veic attālumu viena viļņa garuma lielumā.
- Frekvence f – svārstību skaits vienā sekundē, frekvence ir apgriezts lielums periodam: $f = \frac{1}{T}$.

Lai aprakstītu oscilācijas jebkurā punktā, jāatceras, ka apskatāmais punkts atrodas z attālumā no izplatīšanas sākuma punkta, un tas ir proporcionāls laikam $t_0 = \frac{z}{c}$. Tad

izteiksme 2.1.1. pārrakstās sekojošā veidā:

$$E(t) = A \cos(\omega(t - t_0) + \varphi). \quad (2.1.2)$$

No izteiksmes $t_0 = \frac{z}{c} = \frac{z}{f\lambda}$ iegūstam plakana viļņa vienādojumu:

$$E(z, t) = A \cos(\omega t - kz + \varphi) = A \cos(\omega t + \Phi), \quad \text{kur} \quad (2.1.3)$$

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$ – viļņu skaitlis;

$\Phi = \varphi - kz$ – viļņa fāze.

Mūsu apskatītajā vienādojumā vilnim nav stingri noteikts svārstību virziens x - y plaknē, kas ir perpendikulāra z -asij. Apskatītajā attēlā (2.1.1.) svārstību virziens ir noteikt – tas sakrīt ar papīra plakni. Šādu vilni, kas svārstās noteiktā virzienā, sauc par polarizētu. Hologrāfijā tiek izmantota tikai polarizēta gaisma.

Kompleksiem apzīmējumiem, kas izmanto Eilera izteiksmes bieži ir savas priekšrocības, kas atvieglo aprēķinu:

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi, \quad (2.1.4)$$

Ievietojot izteiksmē 2.1.1.3 kompleksos apzīmējumus, iegūst:

$$E(z, t) = Ae^{-i(\omega t - kz + \varphi)} = Ae^{-i(\omega t - \Phi)}, \quad (2.1.5)$$

Šajā izteiksmē tikai reālā vienādojuma daļa ir vērā ņemama.

Frekvence f redzamam gaismas vilnim ir ar kārtu 10^{14} Hz un tāpēc tiešā veidā nevar tikt novērota vai reģistrēta. Katrā mērījumā tiek apskatīta vidējā perioda vērtība, tāpēc, lai vienkāršotu izteiksmi, lieluma ωt eksponentē neapskata:

$$E = Ae^{-i\Phi}, \text{ kur} \quad (2.1.6)$$

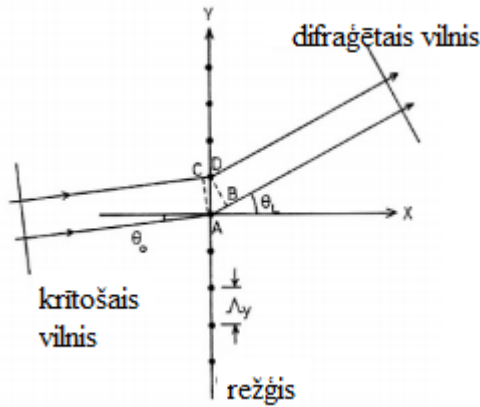
E – kompleksā amplitūda [28;30].

2.2. Hologrāfija

Hologrāfijā tiek izmantotas gaismas difrakcijas un interferences īpašības, kas padara iespējamu ierakstīt gaismas jutīgajā vidē attēlu un rekonstruēt to pilnībā. Taču, lai šis process būtu iespējams nepieciešams izmantot koherentu gaismu. Vienkāršotā gadījumā, kad tiek ierakstīta elementārā hologramma, uz fotorezista virsmas tiek krustoti divi koherenti lāzera stari un gaismas jutīgajā materiālā tiek dublicēta interferences aina (intensitātes vai polarizācijas sadalījums).

Hologrāfijā tiek izmantotas gaismas elektromagnētiskā viļņa īpašības. Aprēķinos un izskaidrojumos tiek apskatīta tika elektriskā lauka komponente, jo magnētiskā lauka komponente dot vērā neņemamu ieguldījumu hologrammu veidošanā. Gaismas vilnis tiek aprakstīts kā telpā un laikā mainīga elektriskā lauka amplitūda. Viļņa intensitāte I ir elektriskā lauka amplitūdas A kvadrāts. Apzīmēsi objekta staru jeb vienu ierakstošu staru ar \boldsymbol{o} , bet atbalsta staru jeb otro ierakstošu staru ar \boldsymbol{r} . Hologrāfiskā ieraksta laikā objekta vilnis \boldsymbol{o} un atbalsta vilnis \boldsymbol{r} pārklājas; abu viļņu superpozīcija ir interferences aina [30]. Lai saprastu, kā režģis darbojas, mums ir nepieciešams režģa modelis. Attēlā 2.2.1. ir redzams vienkāršots divdimensionāls periodiskās struktūras modelis, kas sastāv no bezgalīgi daudz izkliedējošiem centriem, kas novietoti vienādos attālumos Λ_y viens no otra pa y asi.

Mēs pieņemam, ka vilnis ir bezgalīgs, monohromatisks, ar viļņa garumu. Tas izplatās x ass virzienā leņķī θ_0 , gaismas laušanas koeficients ir n , un līdz ar to efektīvais



Att.2.2.1. Vienkāršotais caurlaidības režģa modelis [31]

viļņa garums ir $\frac{\lambda}{n}$. Gaisma plakanā viļņa veidā tiek izkliedēta visos virzienos izotropiski un neatkarīgi, un visos virzienos. Bet, ja ņem vērā periodiskumu, piemēram, izkliedētos plakanos viļņus no izkliedētājcentriem A un D, novērot tos varēs tikai tad, kad tie abi atradīsies fāzē jeb būs novērojama konstruktīvā interference. Visi pārējie viļņi no visiem izkliedētājcentriem dzēsīsies destruktīvās interference dēļ.

Konstruktīvā interference var veidoties tikai tad, kad gājuma starpība AB un CD ir vesels viļņu skaits. Gājumu starpību leņķim θ_L var noteikt pēc sekojošas izteiksmes:

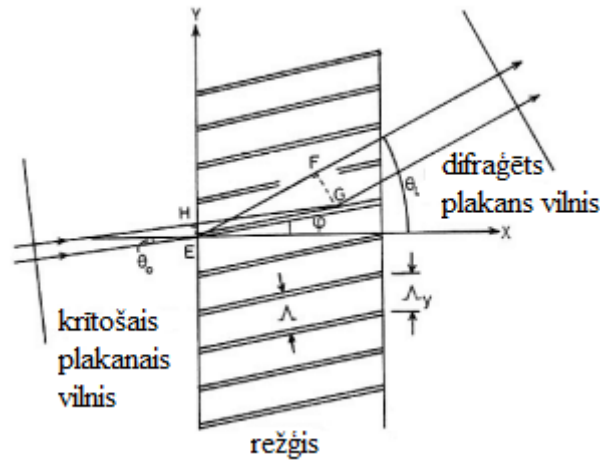
$$AB - CD = \Delta_y \{ \sin \theta_L - \sin \theta_0 \}, \quad (2.2.1)$$

Konstruktīvai interferencei atrunājām, ka $AB - CD = \frac{L\lambda}{n}$, kur L ir vesels skaitlis,

tātad:

$$\sin \theta_L = \sin \theta_0 + \frac{L\lambda}{n\Delta_y}. \quad (2.2.2)$$

Izteiksme 2.2.2. nosaka, ka konstruktīvā interference parādās tikai noteiktos leņķos θ_L . Līdz ar to režģa pamatzdevums ir sadalīt krītošo gaismas vilni plānajos



Att. 2.2.2. Tilpuma caurlaidības režģis [31]

viļņos, kas izplatās dažādos virzienos. Var teikt, ka veidojas dažādas difrakcijas kārtas, kuras nosaka koeficients L 2.2.2 izteiksmē, un veidojas L -tās kārtas difrakcijas kārtā. Tā kā izteiksme satur lielumu λ , difrakcijas leņķi ir atkarīgi arī no viļņa garuma, līdz ar to režģis ir dispersīvs un sadalīs balto gaismu spektrā. Izteiksme 2.2.2. nosaka arī, ka difrakcijas kārtas novietosies tālāk viena no otras, ja Λ_y samazināsies. Lai atšķirtu difrakcijas kārtas, viļņa garumam jābūt vismaz divreiz lielākam kā režģa periodam.

Apskatīsimies, kas notiek, ja divdimensionālu režģi aizvietojam ar trīsdimensionālu (att. 2.2.2.). Ja mēs to apgaismojam ar plakano vilni, izteiksmei 2.2.2. jābūt spēkā, tāpēc, ka periods y ass virzienā saglabājas tāds pats. Tomēr izkliede tagad notiek arī x ass virzienā. Tas stingrāk ierobežo atļautos difrakcijas leņķus. Konstruktīvā interference notiek tikai tad, kad plakanie viļņi pēc vairākkārtējas izkliedes atradīsies vienā fāzē. Šim noteikumam jābūt spēkā ne tikai komponentēm, kas ir izkliedētas uz dažādām režģa spraugām, bet arī gar spraugas visiem punktiem x ass virzienā. Gājumu starpībai EF un HG att. 2.1.2. jābūt vienādi. Tas ierobežo difrakcijas leņķus:

$$\theta_L = \theta_0 \text{ vai } \theta_L = 2\phi - \theta_0. \quad (2.2.3)$$

Spraugas darbojas kā spoguļi, kas tikai atstaro vai tikai laiž gaismu cauri. Ja $\theta_L = \theta_0$, vienīgais 2.2.2 izteiksmes atrisinājums ir $L=0$, un vienīgais atļautais vilnis ir nulltās kārtas. Ja $\theta_L = 2\phi - \theta_0$, mēs iegūstam:

$$\sin(2\phi - \theta_0) - \sin \theta_0 = 2 \sin(\phi - \theta_0) \cos \phi = \frac{L\lambda}{n\Lambda_y} = \frac{L\lambda \cos \phi}{n\Lambda}, \quad (2.2.4)$$

Tas nosaka, ka difrakcijas kārtas var eksistēt noteiktos leņķos. Piemēram, -1. kārtā ir atļauta pirmajā Brega leņķī, kuru nosaka Brega likums:

$$2\Lambda \sin(\theta_0 - \phi) = \frac{\lambda}{n}. \quad (2.2.5)$$

Citi viļņi ir atļauti augstākos Brega leņķos [31].

2.3. Divu koherentu staru interferences ainas polarizācijas un intensitātes sadalījums

Interferences ainas intensitātes sadalījums interferences ainā nav atkarīgs tikai no abu staru polarizācijas, bet arī no leņķa starp abiem stariem att. 2.3.1 [32].

Attēls 2.3.1. parāda simulācijas rezultātus divu staru interferences ainas intensitātes modulācijai, kas ir iegūta, izmantojot dažādas polarizācijas modulācijas un dažādus leņķus starp stariem θ . Tika apskatītas trīs biežāk izmantotas polarizācijas konfigurācijas diviem lāzera stariem – *s-s*, *p-p* un *R-L*, kur

s – lineāri vertikāli polarizēta gaisma attiecībā pret režģi;

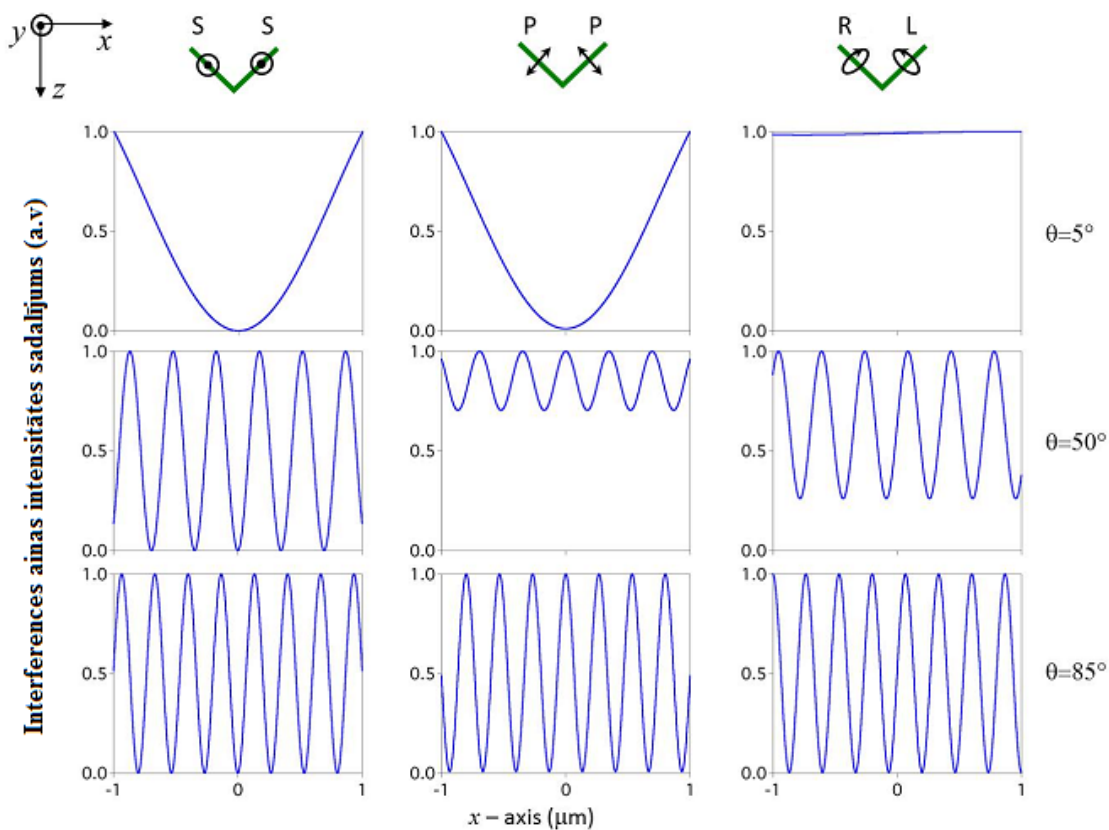
p – lineāri horizontāli polarizēta gaisma attiecībā pret režģi;

R – pa kreisi cirkulāri polarizēta gaisma

L – pa labi cirkulāri polarizēta gaisma.

S-p polarizācijas konfigurācija arī tiek bieži izmantota, bet tā kā ar šādu polarizācijas konfigurāciju nevar iegūt intensitātes sadalījumi, dati attēlā 2.3.1. nav iekļauti.

Maksimālā amplitūdas modulācija (100%) ir novērojama *s-s* polarizācijas konfigurācijai pie jebkura leņķa θ . Amplitūdas modulācijas pieaugot leņķim θ mainās no 0 līdz 100% *R-L* polarizācijas konfigurācijai. *P-p* polarizācijas konfigurācijai amplitūdas modulācija leņķiem $\theta = 0^\circ - 90^\circ$ palielinās, bet lielākiem leņķiem samazinās.



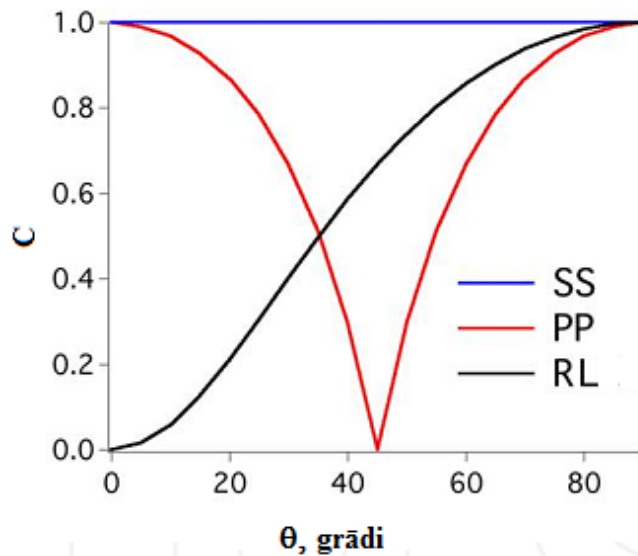
Att.2.3.1. Interferences ainas intensitātes sadalījums dažādām polarizācijām un leņķiem starp diviem stariem [32].

Lai kvalitatīvi novērtētu polarizācijas konfigurācijas ietekmi uz intensitātes modulāciju, ieviešam interferences kontrastu C :

$$C = \left| \frac{I_T^{\max} - I_T^{\min}}{I_T^{\max} + I_T^{\min}} \right|, \text{ kur} \quad (2.3.1.)$$

I_T^{\max} – intensitātes maksimums;

I_T^{\min} – intensitātes minimums.



Att. 2.3.2. Kontrasts interferences ainā, kuru veido diviem stariem ar dažādām polarizācijas konfigurācijām pie dažādiem leņķiem starp stariem [32].

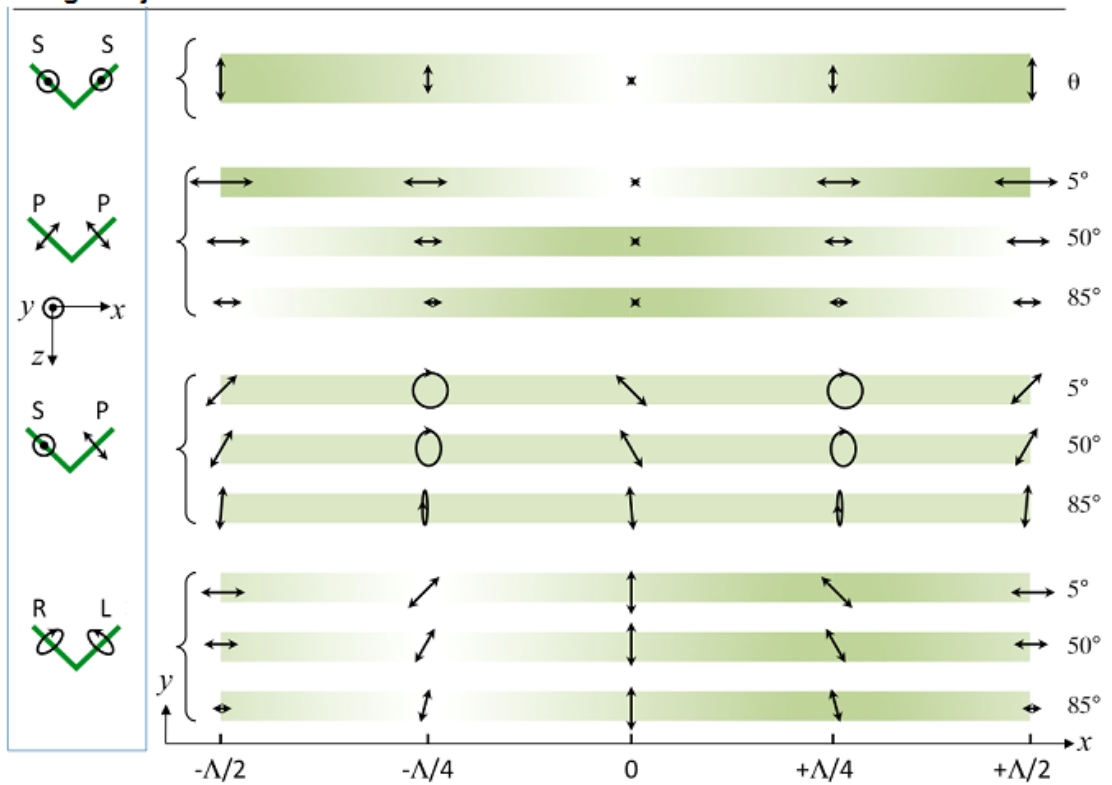
Attēlā 2.3.2. ir parādīts interferences kontrasts kā funkcijas no θ , kas ir robežās no 0° līdz 85° , dažādām polarizācijas konfigurācijām. *S-s* konfigurācijai kontrasts ir nemainīgs; *R-L* konfigurācijai kontrasts pieaug no nulles līdz 1, līdz ar leņķa pieaugumu, bet *p-p* konfigurācijā kontrasts samazinās no 1 līdz 0, kad θ pieaug no 0° līdz 45° , pēc tam sāk palielināties no 0 līdz 1, pieaugot leņķim no 45° līdz 85° .

Daudzi materiāli ir polarizācijas jutīgi, tāpēc būtisks ir arī polarizācijas sadalījums interferences ainā pie dažādām staru polarizācijas konfigurācijām: *s-s*, *p-p*, *p-s* un *R-L*. Tā kā *s-p* konfigurācijā ir novērojams polarizācijas sadalījums, apskatam arī šo sadalījumu.

S-s polarizācijas konfigurācijai polarizācijas sadalījums nemainās; *p-p* polarizācijas konfigurācijai polarizācijas sadalījumā polarizācijas virziens nemainās, bet pieaugot leņķim θ , samazinās polarizācijas amplitūda. *S-p* polarizācijas konfigurācijai ir novērojama periodiska polarizācijas modulācija no lineāras uz eliptisko un cirkulāro kā tas ir parādīts attēlā 2.3.3. *R-L* polarizācijas konfigurācijai polarizācijas sadalījums ir lineārs, bet polarizācijas virziens mainās periodiski *xy* plaknē [32].

polarizācijas konfigurācija

Interferences polarizācijas sadalījums xy plaknē dažādiem θ -leņķiem



Att. 2.3.3. Interferences ainas polarizācijas sadalījums xy plaknē dažādiem leņķiem pie dažādām staru polarizācijas konfigurācijām [32].

3. Fotohromie organiskie azopolimēri

Azobenzoli plaša aromātisku azo savienojumu klase, kur divi benzola gredzeni ir atdalīti ar azo saiti (-N=N-). Šīs molekulas, kas ir hromofori, var izomerizēties, tāpēc tās ir izpelņījušas lielu uzmanību gan fundamentālās, gan eksperimentālās zinātnes laukā. Azosavienojumam ir raksturīga izteikta absorbcijas josla, var būt izvietota jebkur joslā no ultravioletā līdz redzamam sarkanam diapazonam. Absorbcijas joslas novietojumu var mainīt, pieliekot azobenzolam dažādas funkcionālās grupas. Tādā veidā azobenzolus var iegūt dažādās krāsās. Tas, ka azobenzoli ir salīdzinoši ķīmiski stabili izturīgi pret vides ārējiem faktoriem, pamudināja padziļināti pētīt azobenzola struktūras, kuras pārsvarā tiek izmantotas kā krāsvielas. Azobenzola molekulas forma ir labi piemērota tās spontānai apvienošanai ar šķidro kristālu (LC) fāzi, tāpēc azobenzola funkcionālie polimēri un azobenzola kopolimēri ir izplatīti LC vide. Ar piemērotu elektronu-donoru akceptoru benzola funkcionālajā grupā, π elektrona lokalizācija pagarinātā aromātiskajā struktūrā var producēt lielu optisku nelinearitāti, tāpēc azosavienojumus plaši pēta arī nelineārās optikas pielietojumiem.

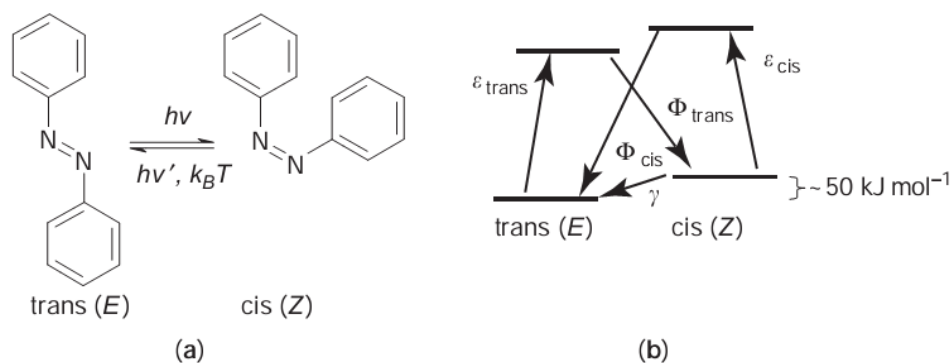
Tomēr viena no visinteresantākajām azobenzola īpašībām ir viegli inducējama un atgriezeniska izomerizācija ap azosaiti starp trans un cis ģeometriskiem izomēriem. Šī gaismas inducētā īpašība ļauj izmantot azosavienojumu sistēmas fotorelejos, kā arī efektīvi ļauj kontrolēt ķīmiskās, mehāniskās, elektroniskās un optiskās īpašības.

Azosavienojumu plašu pielietošanu nodrošina tas, ka šie hromofori var tikt ievietoti dažādos materiālos: šķīdros kristālos, amorfos stiklos, pašorganizējošos monoslāņos, suprarežģos, sol-gel silīcija stiklos un dažādos biomateriālos. Fotohromiskās vai gaismas pārslēdzāmās aromātisku azo grupu īpašības var tikt izmantotas, lai kontrolētu jaunās mazas molekulas.

Šī darba ietvaros vairāk tiks pievērsta uzmanība azosavienojumu izomerizācijas procesam, kā rezultātā hromofors pārorientējas un rada dubultlaušanu materiālā. Šim procesam ir vairāki interesanti pielietojumi optiskajās komponentēs, litogrāfijā, sensoros un viedos materiālos [33].

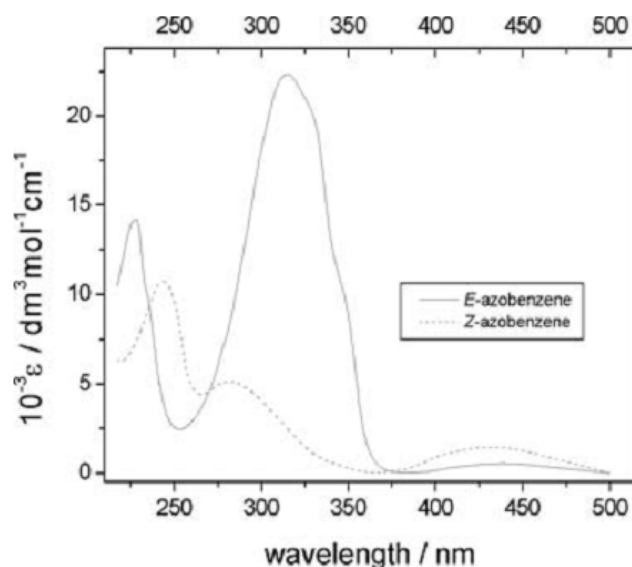
3.1. Azobenzolu fotoķīmija

Visu azobenzolu fotoķīmisko īpašību, kas padara šos materiālus par plaši izmantojamiem vairākās jomās, pamatā ir atgriezenisks fotoizomerizācijas process ap dubulto azo saiti. Izomerizācijas procesā notiek pārslēgšanās starp *trans* (E) un *cis* (Z) ģeometriskiem izomēriem (att. 3.1.1.). *Trans* izomērs ir stabilāks par *cis* izomēru. Tos šķir $\sim 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ enerģijas barjera (Mita et al. 1989; Schulze et al., 1977), bet enerģijas barjera līdz ierosinātam stāvoklim *trans* izomēram ir $\sim 200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Monti et al., 1982), līdz ar to tumsā lielākā daļa azobenzola molekulu būs *trans* stāvoklī. Pēc fotona absorbcijas, kas atrodas *trans* izomēra absorbcijas joslā, azobenzola molekula pāriet *cis* izomēra stāvoklī ar augstu efektivitāti. Fotons ar enerģiju no *cis* izomēra absorbcijas joslas izsauc pretējo procesu un *cis* izomērs pāriet atpakaļ *trans* stāvoklī. Šāda fotoizomerizācija parasti notiek laikā ar kārtu pikosekundes (att. 3.1.1.).



Att. 3.1.1. a) azobenzola izomēri; b) Vienkāršots azobenzola līmeņu modelis [33].

Cis izomēri var atgriezties *trans* stāvoklī arī termiskās kustības rezultātā. Šāda procesa laika skala ir no milisekundēm līdz pat vairākām stundām, kas ir atkarīga no ārējiem apstākļiem un molekulu lokālās apkārtnes [33].

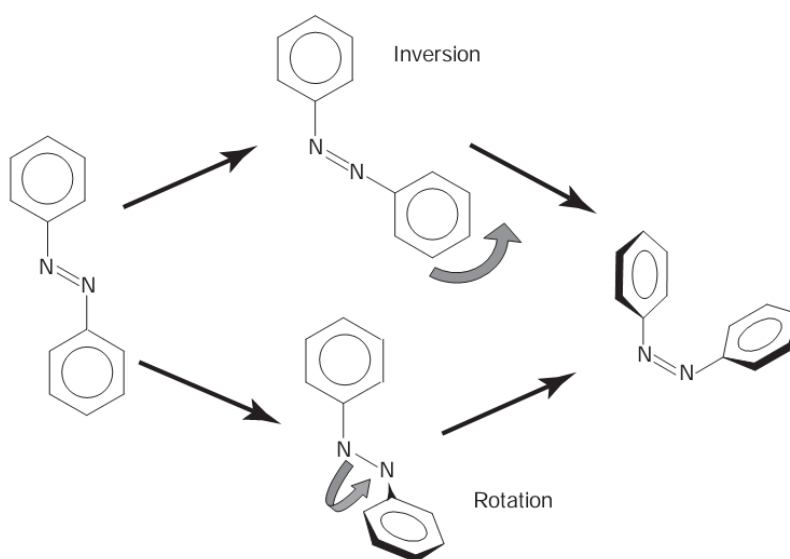


Att. 3.1.2. E- un Z-azobenzola absorbcijas spektrs etanolā [33]

Stabilam *trans* izomēram ir zemas intensitātes josla $n \rightarrow \pi^*$ joslā ($\lambda_{\text{max}} = 444 \text{ nm}$) redzamajā gaismas diapazonā un augstas intensitātes $\pi \rightarrow \pi^*$ josla ($\lambda_{\text{max}} = 316 \text{ nm}$) ultravioletajā diapazonā. Joslas ir labi atdalītas (att. 3.1.2.). To praktiski neietekmē ne šķīdinātāja izvēle, ne azobenzolam pievienotas funkcionālās grupas, izņemot aminogrupu.

Cis izomēram augstāka intensitāte ir $n \rightarrow \pi^*$ joslā ($\lambda_{\text{max}} = 437 \text{ nm}$) un $\pi \rightarrow \pi^*$ joslas ar zilu nobīdi ($\lambda_{\text{max}} = 270 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}} = 247 \text{ nm}$) (att 3.1.2., att. 3.1.3).

Cis izomēru ir iespējams atdalīt no *trans-cis* izomēru maisījuma ar hromotogrāfisku atdalīšanas metodi apgaismojot *trans* azobenzolu zemās temperatūrās [33].



Att. 3.1.3. Azobenzola izomerizācijas mehānisms caur rotāciju vai inversiju [33].

3.2. Azobenzolu fotoizomerizācija: Nosacījumi un kvantu iznākums

$E \rightarrow Z$ un $Z \rightarrow E$ fotoizomerizācijas kvantu iznākums Φ_E un Φ_Z var tikt noteikts ar nepārtrauktu absorbcijas kontroli un tās atkarību no laika fotostacionārā stāvokļa tuvumā vai fotostacionārā stāvokļa absorbcijas mērījumiem. E/Z koncentrācija attiecība ir atkarīga no vairākiem faktoriem: ierosinošās gaismas intensitātes I_o , kvantu iznākuma $\Phi_{E \rightarrow Z}$, termālās izomerizācijas konstantes k_{iso} , Z izomēra sākuma koncentrācijas $[Z]_o$, Avogadro skaitļa N un tilpuma V , kas ir izteikts mililitros (ml) [34]:

$$I_o = (1 - 10^{-A}) \Phi_{E \rightarrow Z} = k_{iso} [Z]_o N(V/1000), \quad (3.2.1)$$

Azobenzola molekulas fotoizomerizācija ir labi izpētīta. Lai ierosinātu azobenzola izomerizāciju $E \rightarrow Z$ virzienā, nepieciešams apgaismot to ar UV gaismu, bet, lai ierosinātu $Z \rightarrow E$ izomerizāciju, nepieciešama redzama gaisma ar viļņa garumu $\lambda > 400$ nm, katram izomēram ir sava noteikta absorbcijas josla. Vidējais kvantu iznākums $\Phi_E = 0.25$ un $\Phi_Z = 0.52$ ierosināšanai ar viļņa garumu $\lambda = 436$ nm, un $\Phi_E = 0.11$ un $\Phi_Z = 0.44$ ierosināšanai ar viļņa garumu $\lambda = 313$ nm heksāna šķīdumā.

Kvantu iznākums Φ_E ir lielāks, ja ierosina ar zemas intensitātes $n \rightarrow \pi^*$ joslā, nekā augstas intensitātes $\pi \rightarrow \pi^*$ joslā. Šī parādība notiek, jo pirmām kārtām pilnībā tiek deaktivizēti zemākie ierosinātie stāvokļi.

Telpisko saistīto un ciklisko azobenzolu, kuriem nav rotācijas brīvības pakāpju, kvantu iznākums nav atkarīgs no ierosinošās enerģijas, un Φ_E ir robežās no 0.2 un 0.3, bet Φ_Z 0.5-0.6 [34,35].

3.3. Azobenzolu sistēmu klases

Azobenzoli ir stabili savienojumi, tos aktīvi pētīja un pēta kā mazas molekulas, kā pievienoto savienojumu kādai molekulārai struktūrai vai kā iebūvētu (sajauktu vai kovalenti savienotu) savienojumu kādā amorfā, kristāliskā vai šķīdro kristālu sistēmā. No azo savienojumiem var izgatavot pašorganizējošus monoslāņus, suprarežģus, biomateriālus. Tika sintezētas vairākas mazas molekulas, kas satur azobenzīnu, tai skaitā kraunēteri, ciklodekstrīns, proteīni, tādi kā bakteriorhodopsīns, trīsdimensionāli policikliski savienojumi, tādi kā kubāns, adamantāns. Visbiežāk, lai

varētu pētīt un pielietot azo hromoforus, tos iebūvē matricās, taču kā trūkums šajā gadījumā jāatzīmē, matricas neizbēgama iedarbība uz azo hromoforu – gan matrica pavājinā azohromofora īpašības, gan azo hromofors pasliktina matricas optiskās īpašības. Taču, kaut arī abu vielu īpašības tiek pavājinātas, var novērot jaunas īpašības: hromofors var darboties kā matricas zonde: (brīvais tilpums, polarizējamība, kustīgums u.c.), bet kad matrica piedalās hromofora kustībā, molekulārā kustība var notikt daudz efektīvāk [33].

3.4. Sistēma „viesis-saimnieks”

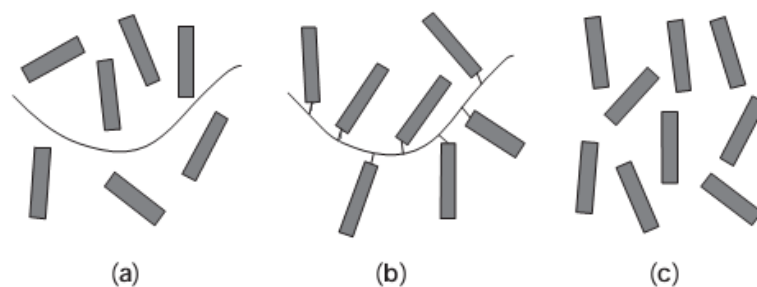
Receptori jeb saimnieka molekula ķīmijā ir molekulas vai supramolekulas, kas var selektīvi atšķirt un saistīt viesu molekulas (att. 3.4.1.a.). Saite starp saimnieka un viesu molekulām nav kovalentā, molekulas sistēmā nav savstarpēji saistītas. Saite, kas var saistīt viesu un saimnieka molekulas var būt ūdeņraža saite, jonu saite, Van der Valsa spēks un hidrofobiskā mijiedarbība.

Ir būtiski optimizēt saimnieka-viesu mijiedarbību, lai varētu sistēmu veiksmīgi izmantot. Dažādiem saimniekiem un viesiem sajaušanās spēja ļoti atšķiras. Ir vairāki faktori, kas ietekmē saimnieka-viesu mijiedarbību: izmēri, forma, polaritāte, lādiņš, hidrofobitāte un hidrofilitāte [36,37].

Lai varētu izmantot azobenzīna gaismasjutīgas īpašības, molekula ir jāievieto matricā. Visvienkāršākais veids ir ievietot azosavienojumu polimēru matricā, kas prasa tikai abu vielu izšķīdināšanu un sajaušanu [38].

Daudzās fotohromās molekulās, tādās kā azobenzols, ārējā fotoķīmiskā ierosināšana ir spējīga veikt atgriezeniskas strukturālās izmaiņas. Šo molekulu ievietošana saimnieka sistēmā var atgriezeniski saistīt saimnieka molekulu ar viesu molekulu un padarīt saimnieka molekulu fotopārslēdzamu [36]. Taču šis process vairākumā viesis-saimnieks sistēmās ir neefektīvs.

Saimnieks-viesis sistēmai ir vairāki trūkumi: piemērota šķīdinātāja piemeklēšana abām vielām, makroskopiskā fāzu atdalīšanās, hromoforu atdalīšanās, neefektīvas un vāji izteiktas fotohromā pārslēgšanās, u.c. [37].



Att. 3.4.1. Azobenzolu saturošie materiālu tipi, kas tiek izmantoti anizotropijas radīšanai; a) saimnieks-viesis sistēma; b) azobenzolu saturošie funkcionālie polimēri; c) azobenzolu saturošie mazmolekulārie organiskie stikli [33].

Pārējie materiālu tipi tiks apskatīti nākamās nodaļās.

3.5. Azobenzolu saturošie funkcionālie polimēri

Azobenzolu funkcionālos polimēros azosavienojums ir kovalenti saistīts ar monomēru un atkārtojas katrā monomērā. Azosavienojumu var piesaistīt polimēra ķēdei ar divām metodēm: pievienot azosavienojumu polimēram pēc monomēru polimerizācijas reakcijas [39] vai var izmantot otro veidu un piesaistīt azosavienojumu monomēram pirms polimerizācijas ar brīvo radikāļu polimerizācijas metodi [40,41]. Funkcionālā polimēra shematiskais attēlojums ir redzams attēlā 3.4.1.b. Šāda struktūra padara gaismas jutīgu arī polimēra ķēdi, jo kopā ar azosavienojumu pārvietojas arī visa polimēra ķēde. Funkcionālos polimēros fotoinducētie procesi ir izteiktāki gan cietās vielās, gan šķīdumos [42].

Galvenie funkcionālu polimēru trūkumi ir sarežģīta un dārga sintēze, jo monomēri var ietekmēt polimerizācijas procesu un palēnināt vai pārtraukt to, līdz ar to reakcijas iznākums ir ļoti mazs. Tāpat azosavienojumi var izmainīt monomēra struktūru un padarīt polimerizāciju neiespējamu. Ir jāmeklē piemērota tehnika, lai piekabinātu azosavienojumu polimēram vai monomēram, neizjaucot arī pašu azosavienojumu [43].

3.6. Azobenzolu saturošie mazmolekulārie savienojumi

Azobenzolu saturošie mazmolekulārie organiskie stikli (*ASMOS*) (att. 3.4.1. c) ir parādījušies salīdzinoši nesen kā materiāli dažādiem optiskiem pielietojumiem. Tie tiek izmantoti gan kā molekulārie kristāli, gan kā polimēru matricas.

ASMOS funkcionālās molekulas ir masīvas ar labi noteiktu izmēru, kurām nav tieksmes kristalizēties. Stikli ir viegli izgatavojami – ar uzputināšanas metodi vai no koncentrētiem šķīdumiem. Tas ļauj iegūt reproducējamu homogēnu materiālu. Tas, ka materiāls ir bez polimēru matricas, ļauj labāk izprast materiāla optiskās īpašības [44].

Tā kā *ASMOS* molekulas neatrodas polimēru matricā, kā arī nav piesaistītas tai, molekulu kustība nav ierobežota. Molekulas ir vāji saistītas viena ar otru, kas ļauj tās viegli pārvietot elektriskā lauka ietekmē [45].

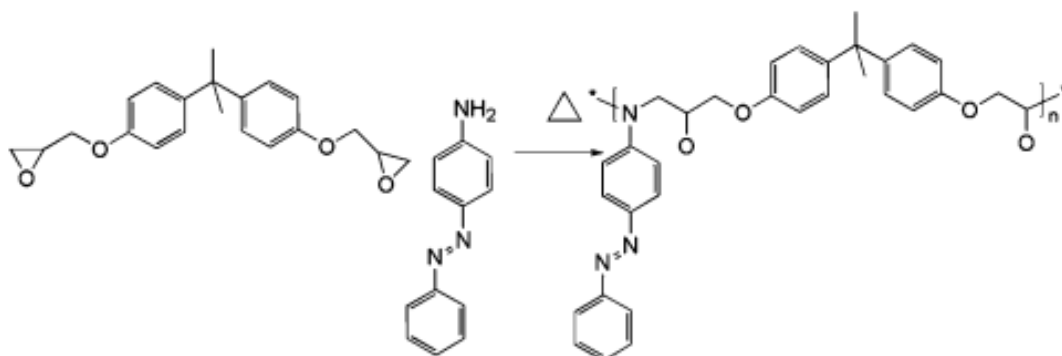
3.7. Azoepoksīdu savienojumi

Epoksīdi ir savienojumi, kurus iegūst, ja epoksīda sveķus apstrādā atbilstošos apstākļos (paaugstināta temperatūra vai elektromagnētiskais starojums) ar cietinātāju. Epoksīdu mehāniskās īpašības ir stipri atkarīgas no epoksīdu segmentu elastības un blīvuma. Epoksīdiem ir raksturīga saraušanās, kuras intensitāte ir atkarīga no epoksīda sastāva. Sašaurināšanās rada iekšējo spriegumu materiālā, bet to ir iespējams novērst ar cietināšanas aģentiem.

Epoksīdu īpašības ir atkarīgas arī no termiskās apstrādes nosacījumiem. Ja temperatūra nepārsniedza stiklošanas temperatūru T_g , tad atsevišķi saistītie monomēri nevar tālāk pārvietoties un cietināšanas reakcija apstājas. Ja temperatūru paaugstina, reakcija atkal atsākas un epoksīds tiek cietināts.

Epoksīdiem piemīt labas elektriskās īpašības un tos ir iespējams pataisīt par vadītājiem ar metālu daļiņām. Tie ir korozijizturīgi, inerti pret vairākām ķīmiskām vielām un pārklāj daudzas virsmas bez adhēzijas. Šīs īpašības nodrošina epoksīdiem ļoti plašu pielietojumu klāstu. Visnozīmīgākais ir pārklājumu veidošana krāsu, vadu, auto un jūras tehnoloģijās. No epoksīdiem veido putas, līmes, izolāciju, caurules, dažādu formu veidnes, kuras izmanto celtniecībā.

Par epoksīdu sveķu cietinātājiem var izmantot amīnus, skābes, skābju anhidrīdus, fenolus, spirtus un triolus [46-47].



Att. 3.7.1. Epoksīda sveķu monomēra un amīnoazobenzola reakcija.

Savukārt, ja mēs izvēlamies azosavienojumu, kura sastāvā ir amino grupa, piemēram, amīnoazobenzons (AAB), ir iespējams kovalenti sasaistīt azosavienojumu ar epoksīda sveķu monomēriem. Temperatūras ietekmē notiek epoksīdu gredzena atvēršanas reakcija un amino grupa kovalenti saistās ar epoksīda sveķiem (att. 3.7.1).

Polimēra ķēdes garums ir atkarīgs no vairākiem aspektiem:

- šķīdinātāja
- epoksīda un amīnoazosavienojuma molārās koncentrācijas: $C_{azo}:C_{amino}$
- temperatūras
- epoksīdu gredzenu skaita epoksīda sveķu monomērā
- amino grupu skaita amīnoazosavienojumā

Azoepoksīda savienojumus ir iespējams uzklāt uz pamatnes un izveidot rezistu priekš tiešā hologrāfiskā ieraksta. Šāda rezista sintēze ir ļoti vienkārša, lēta un videi draudzīga.

4. Virsmas reljefa veidošanās mehānismi

Azosavienojumos paralēli tilpuma polarizācijai režģim veidojas virsmas reljefs. Šīs parādības izskaidrošanai vairāki zinātnieki ir publicējuši savas teorijas un modeļus [48-53] kopš Rošons (Rochon) [6] un Kims (Kim) ar savu grupu [54] ir pamanījuši virsmas reljefa veidošanos azosavienojumos [6]. Uz doto momentu neviena teorija detalizēti neizskaidro virsmas reljefa veidošanās mehānismu un skaidrojumi nesakrīt ar eksperimentāliem pētījumiem šajā jomā. Virsmas reljefa veidošanās mehānisms paliek neizskaidrots līdz šim pašam brīdim[49].

Literatūrā ir atrodami vairāki izskaidrojumu fotoinducētai azosavienojumu masas pārbīdei: 1) izomerizācijas iekšējā spiediena modelis, 2) asimetriskās difūzijas modelis, 3) anizotropisku starpmolekulāru mijiedarbību pašsaskaņota lauka teorija, 4) termiskā gradienta mehānisms, 5) dielektriskā gradienta modelis, 6) elektriskā lauka gradienta spēka modelis, 7) gradienta spēka un virsmas spraiguma kombinēts daļiņu modelis, u.c.[36].

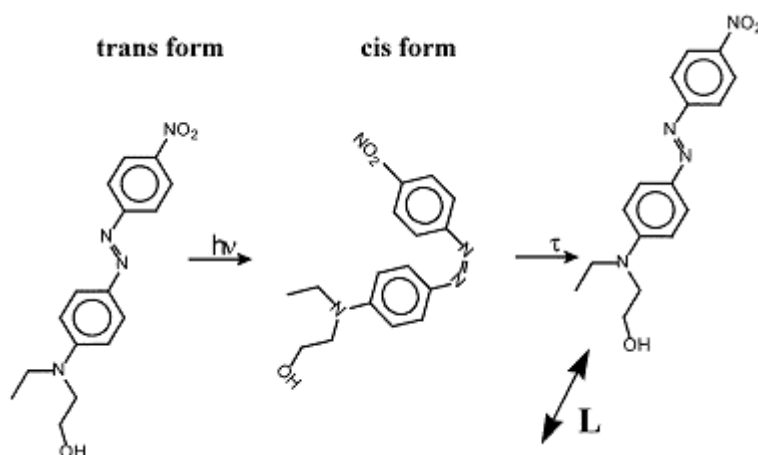
4.1. Termiskā gradienta mehānisms

Šī teorija ir viena no pirmajām teorijām, kas parādījās. Tā nosaka, ka virsmas reljefs veidojas, jo interferences ainas apgaismotos apgabalos azosavienojums sakarst un izplešas. Kaut arī materiāls siltuma ietekmē var izplesties, šai teorijai ir pretrunas ar eksperimentāliem datiem – šim mehānismam vajadzētu būt atkarīgam no gaismas interferences ainas intensitātes, bet neatkarīgam no polarizācijas, tomēr tas neapstiprinās eksperimentāli. Piemēram, virsmas reljefs ir iegūts ar polarizācijas sadalījumu uz virsmas (+45/-45; R-L), kad uz parauga virsmas ir vienmērīga intensitāte un intensitātes sadalījuma nav. Termiskā gradienta mehānisms var būt noteicošs, kad virsmas reljefu iegūst ar lielām ieraksta intensitātēm vai ar impulsiem, jo atkarība no polarizācija šajā gadījumā mazinās, tomēr visticamāk, ka šajā gadījumā virsmas reljefu veido ablācijas process, nevis foto-inducētais masas transports [48]. To pierādīja Jēgera (Yager) grupa, kas radīja simulāciju, lai noskaidrotu termiskā gradienta ietekmi uz virsmas reljefa veidošanos [56]. Viņi parādīja, ka termiskais gradients neietekmē virsmas reljefa veidošanās procesu pie

tādām intensitātēm, pie kurā parasti notiek šādu režģu ieraksts. Piemēram, izmantojot intensitāti $50\text{mW}/\text{cm}^2$, parauga temperatūra palielinās par 5K [57], bet temperatūras gradients paraugā ir ar kārtu 10^{-4}K . Šāds temperatūras gradients nevar novest līdz virsmas reljefa veidošanai un izskaidrot šo procesu.

4.2. Asimetriskās difūzijas modelis

Asimetriskās difūzijas modelis ir balstīts uz pieņēmumu, ka lāzera starojuma ierosinātās azosavienojuma molekulas pārvietojas no apgaismotā apgabala uz neapgaismoto *trans-cis* izomēru izomerizācijas dēļ. Azosavienojumi pārvietojas virzienā, kas ir paralēls ierosinošā lāzera starojuma polarizācijas virzienam anizotropās translācijas difūzijas rezultātā. *Trans-cis* pāreja notiek foto ierosinājuma un termiskās relaksācijas rezultātā (att. 4.2.1) [56]:



Att. 4.2.1. DR1 molekulas fotoinducēta izomerizācijas tārpveida kustība [30]

Lefins (Lefin) ir izveidojis asimetriskā difūzijas modeļa matemātisku aprakstu [50; 56; 58], kas ir balstīts uz izomēru koncentrācijas gradienta parādīšanos. Šis modelis apraksta virsmas reljefa veidošanos azosavienojumos uz *trans-cis-trans* izomerizācijas ciklu un asimetrisko azosavienojumu pārvietošanās pamata. Modelis nosaka, ka katrai individuālai molekulai (hromoforam vai polimēra ķēdei) fotoierosināšanas vai termiskās relaksācijas rezultātā norisinās atgriezeniska kustība gar tās garumu molekulai raksturīgās struktūras dēļ. Varbūtība, ka molekula noies attālumu līdz apstāšanās vietai (statistic random-walk) – ir proporcionāla ierosināšanas varbūtībai, kas savukārt ir proporcionāla krītošās gaismas intensitātei

un leņķim starp gaismas elektriskā lauka vektoru un hromofora dipola momentu. Rezultātā parādās molekulu jeb masas pārnese no interferences ainas apgaismotiem apgabaliem uz neapgaismotiem, kuru sekmē dipolu pārkārtošanās uz tumšo apgabalu pusi polarizācijas jutīgas fotopārkārošanās dēļ.

Kad molekula nonāk neapgaismotajā apgabalā, varbūtība, ka tā tiks ierosināta un nokļūs atpakaļ gaišajā apgabalā, ir nulle. Tāpēc azo molekulas (un polimēra ķēde, ja tā ir saistīta ar azomolekulu) izvietojums sakrīt ar interferences ainas joslām un veido virsmas reljefu.

Šī metode labi apraksta virsmas reljefa veidošanos azosavienojumos ar interferences ainu, kurā ir gaismas intensitātes sadalījums.

Tomēr, šī metode der tikai „saimnieks-viesis” sistēmai, kur azomolekulas ir mazas. Ja vairāki hromofori ir kovalenti saistīti ar garu polimēra ķēdi, kuras garums ir pielīdzināms režģa periodam, tad praktiski nav iespējams panākt, lai visi hromofori pārvietotos uz vienu pusi.

Tāpat šī metode neizskaidro kāpēc virsmas reljefs visefektīvāk veidojas, ja interferences ainā ir polarizācijas sadalījums un nav gaismas intensitātes sadalījuma (-45/+45; R/L) [30]; saskaņā ar asimetriskā difūzijas metodi, virsmas reljefam ar šādu sadalījumu interferences ainā nevajadzētu veidoties.

Un visbeidzot, metode apraksta tikai reljefa veidošanos azosavienojumos, bet virsmas reljefa veidošanās ir novērota arī dažādos fotopolimēros [59], neorganiskos savienojumos – halkogenīdos [60].

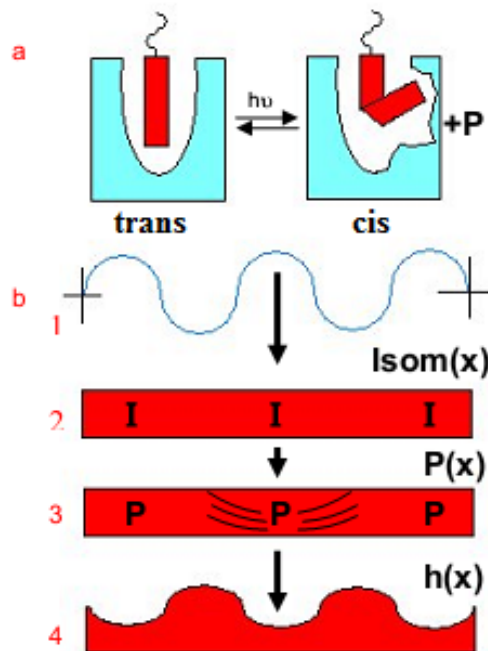
4.3. Izomerizācijas spiediena modelis

Izomerizācijas spiediena modeli aprakstīja Berets (Barrett) [61]. Tā pamatā ir *trans-cis* izomerizācijas ietekmē spiediena gradienta rašanās un virsmas reljefa veidošanās viskoelastiskās plūsmas rezultātā. *Cis* izomēru, kuru brīvais tilpums ir lielāks kā *trans* izomēriem, koncentrācijas pieaugums interferences ainas apgaismotajos apgabalos veido spiediena gradientu. Viskoelastisko plūsmu apraksta Navjē-Stoksa (Navier–Stokes) vienādojums, kas apraksta polimēra kārtiņas biezuma izmaiņu d laika vienībā:

$$\frac{\partial d}{\partial t} \propto \frac{d^3}{\mu} \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial X^2} \propto \frac{d^3}{M} \cdot \frac{\partial^2 P}{\partial X^2} \quad (4.3.1)$$

Polimēra kārtiņas biezums d , molmasa – M , viskozitāte μ (proporcionāls M), spiediens – P , X – virziens, kurā ir intensitātes vai polarizācijas sadalījums.

Šis vienādojums labi apraksta virsmas reljefa veidošanos tikai plānās polimērā kārtiņās [62].



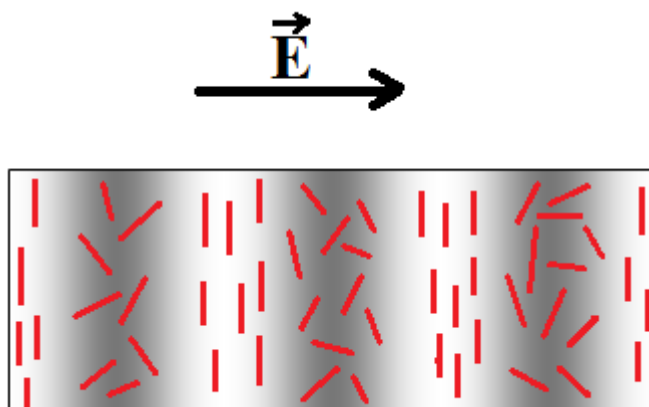
Att. 4.3.1. Izomerizācijas spiediena modeļa shematisks attēlojums: a) *Trans*–*cis* izomerizācija un brīvā tilpuma attēlojums *trans* un *cis* izomēriem.

b) intensitātes sadalījums no divu koherentu staru interferences ainās (1) izsauc izomerizācijas procesu (2), kā rezultātā veidojas iekšējais spiediens apgaismotajos apgabalos (3), kas noved pie deformācijas (4).

Saskaņā ar šo modeli, *s-s* polarizācijai jāveido visefektīvākais režģis, bet eksperimentāli rezultāti uzrāda pretējo – ar *s-s* polarizāciju režģis neveidojas vai veidojas ļoti neefektīvs. Tāpat Sumaru (Sumaru) izveidotais modelis [64,65] labi apraksta biezuma izmaiņas visiem kārtiņu biežumiem, bet tas neizskaidro virsmas reljefa veidošanos, ja režģis tiek rakstīts ar polarizācijas sadalījumu un vienmērīgu intensitāti.

4.4. Pašsaskaņota lauka teorija

Lai izskaidrotu virsmas reljefa veidošanos mehānisms, kas balstīts uz elektromagnētiskiem spēkiem, šķiet daudzsološs, jo tiek apskatīta gan intensitātes, gan polarizācijas ietekme uz virsmas reljefa veidošanos. Pašsaskaņota lauka teoriju, kas balstās uz elektromagnētiskiem spēkiem, stādīja priekšā Ramundžams un Hvilsteds (Ramunujam and Hvilsted) [66-67]: katrs hromofors ir dipola moments; tam nokļūstot elektromagnētiskā laukā tas tiks pārorientēts perpendikulāri gaismas polarizācijas virzienam. Apkārt dipolam radīsies lauks, kas tieksies pārkārtot arī citus hromoforus tajā pašā virzienā, kādā novietots pats dipols, tāpat starp blakus esošiem hromoforiem parādīsies pievilkšanās spēki. Šī procesa rezultātā, apgaismotajos apgabalos radīsies spēks, kas pārkārto un apvieno hromoforus. Šis mehānisms paredz, ka masa koncentrēsies gaišajos interferences ainās apgabalos, kas ir pretrunā ar eksperimentāli iegūtiem rezultātiem [68].



Att. 4.4.1. Dipolu pārkārtošanās elektromagnētiskā lauka ietekmē saskaņā ar pašsaskaņota lauka teoriju.

Šis modelis var darboties sistēmās ar šķidriem kristāliem, kur hromoforu pārkārtošanās ir kustības ir vairāk izteiktas.

Šis mehānisms izskaidro tikai hromoforu pārkārtošanos elektromagnētiskajā laukā, bet ne masas pārbīdi. Ja pašsaskaņota lauka teorija izskaidrotu arī masas pārbīdi, tad jebkurā materiālā, kurā ir dipoli, veidotos virsmas reljefs, taču tas ir pretrunā ar eksperimentiem [48].

4.5. Dielektriskās konstantes gradienta modelis

Mehānismu, kas balstās uz dielektriskās konstantes variāciju, stādīja priekšā Baldus un Zilkers [69]. Modelis paredz, ka elektromagnētiskā lauka izraisītā hromoforu pārorientēšanās (pašsaskaņota lauka teorija) izraisa gaismas laušanas koeficienta telpisku variāciju, kas vienlaicīgi arī rada dielektriskās konstantes ϵ variāciju, jo dielektriskā konstante ir proporcionāla gaismas laušanas koeficientam. Dielektriskā konstante uz plēves virsmas mainās sinusoidāli, līdzīgi kā gaismas intensitāte vai polarizācija interferences ainā. Spēks, kas rodas starp plēvi un optiskā elektriskā lauka vektoru ir vērsts režģa vektora virzienā. Dzinējspēks ir proporcionāls elektriskā lauka kvadrātam, kas ir vērsts režģa vektora virzienā un dielektriskās konstantes gradienta virzienā katrā punktā:

$$\vec{f} = -\frac{\epsilon_0}{2} \vec{E}^2 \nabla \epsilon. \quad (4.5.1.)$$

Materiāls tiek bīdīts prom no apgabala, kur ir augsts dielektriskās konstantes gradients. Vispārīgi, tas kustās prom no apgaismotiem apgabaliem.

Šis izskaidrojums der visiem materiāliem, bet tas paredz, ka jebkurā materiālā, kurā veidojas dielektriskās konstantes gradients, veidosies virsmas reljefs, kas līdz šim nav ne apstiprināts, ne noliegts [48].

4.6. Elektriskā lauka gradienta spēka modelis

Mehānismu izveidoja Kumars (Kumar) ar savu grupu [70-72]. Tā pamatā ir azohromofora funkcionālās makromolekulas un optiskā lauka mijiedarbība, kā rezultātā materiāla makromolekulas polarizējas gaismas elektriskā lauka ietekmē. Efektīvais trans-cis-trans fotoizomerizācijas cikls noved pie fotostacionārā stāvokļa, kur hromoforu orientācija ir perpendikulāra gaismas elektriskā lauka virzienam. Hromoforu pārorientēšanās izraisa gaismas laušanas koeficienta izmaiņas materiālā un līdz ar to tā uzņēmību χ , kura, savukārt, nosaka polimēra ķēdes pārvietošanas virzienu [73]. Šī procesa rezultāts ir atkarīgs no gaismas intensitātes un materiāla uzņēmības katrā materiāla punktā [37,71]:

$$P_i = \epsilon_0 \chi'_{ij} E_j. \quad (4.6.1)$$

Šie procesi azopolimēru sistēmā notiek spontāni un laika vidējoti efekti noved pie polimēra ķēdes transporta lauka gradienta virzienā. Process ir ierosināts uz plēves virsmas un turpinās tilpumā, kad materiāla slāņi sāks pārvietoties, kas noved pie lielas amplitūdas režģu veidošanās [73].

Spēki rodas starp polarizētu materiālu un gaismas lauka gradientu līdzīgā veidā kā uz dipolu darbojas spēks elektriskā lauka gradientā (att. 4.6.1). Laika vidējots spēka blīvums tiks pierakstīts šādā veidā:

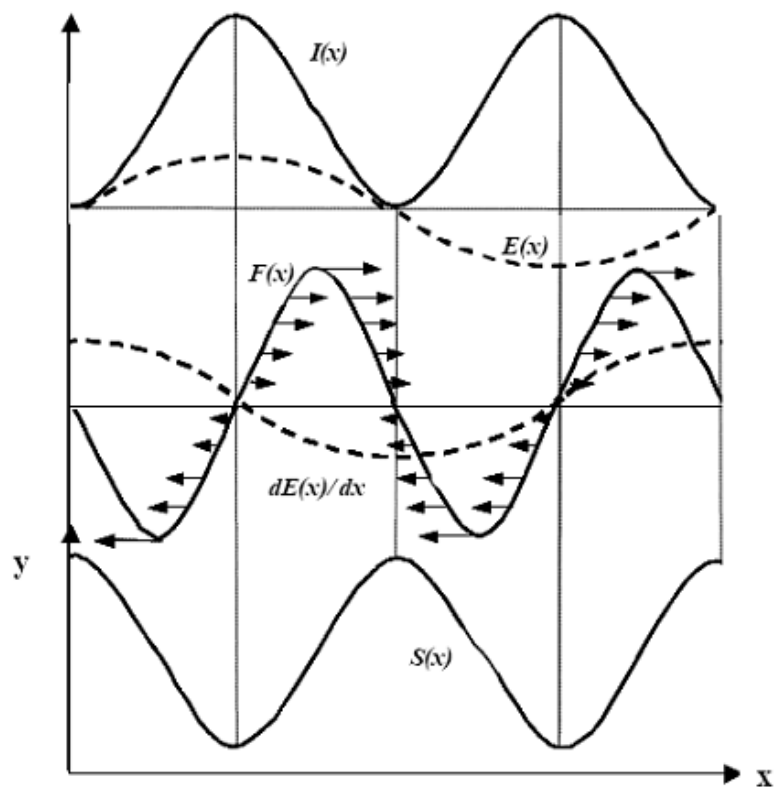
$$\vec{f} = \langle (\vec{P}(\chi) \cdot \nabla) \vec{E} \rangle, \text{ kur} \quad (4.6.2)$$

χ – optiskā lauka inducētā polarizācija

E – gaismas elektriskā lauka amplitūda.

Līdz ar to virsmas reljefa veidošanās būtu atkarīga no telpiski mainīgās materiālā uzņēmības χ , ierakstošās gaismas elektriskā lauka intensitātes un elektriskā lauka gradienta. Tas labi izskaidro polarizācijas ietekmi uz virsmas reljefa veidošanos, kas tika novērota eksperimentāli. Elektriskā lauka gradienta spēka modelis izskaidro virsmas reljefa veidošanās atšķirības pie jebkuras ieraksta polarizāciju kombinācijas.

Šajā mehānismā azosavienojumi ir nepieciešamu šādu iemeslu dēļ: fotoierosināta azosavienojumu pārorientēšanās ir nepieciešama, lai veidotos materiāla mainīgā uzņēmība χ un azosavienojumiem raksturīga fotoplastifikācija, kas ļauj molekulām materiālā pārvietoties zem stiklošanas temperatūras T_g . Taču spēka blīvums priekš tipiskiem izmantotiem lāzeriem ir 100 N/m^3 , kas ir par divām kārtām mazāks kā gravitācijas spēks – 10^4 N/m^3 , līdz ar to tas ir pārāk mazs, lai izraisītu kādu efektu azosavienojumu masas transportā [48, 73].



Att. 4.6.1. Shematiska elektriskā lauka gradienta spēka modeļa reprezentācija [74].

Dažus gadus vēlāk Janga (Yang) grupa papildināja elektriskā lauka gradienta spēka modeli, apskatot arī magnētiskā lauka spēku jeb elektromagnētiskā spēka iedarbību uz materiālu [74]. Šis spēks ir vadošais spēks virsmas reljefa veidošanās mehānismā. Viņš aprakstīja azopolimēra ieraksta vidi kā nespiežamu viskozu šķidrumu un izmantoja Navjē-Stoksa vienādojumu, lai aprakstītu materiāla kustību. Iegūtie teorētiskie rezultāti labi saskan ar eksperimentāliem rezultātiem, taču modeļa pamats atkal ir polimēra fotoplastifikācija, kuras ietekme par divām kārtām mazāka kā gravitācijas spēka ietekme.

4.7. Viena dipola modelis

Viena dipola modeli izveidoja Lī (Jae-Dong Lee) ar savu grupu [55]. Šajā modelī apskata viena dipola p_{induced} uzvedību, nevis vidējotu dipola momentu kādā makroskopiskā apgabalā P_{induced} . Modelī virsmas režģis veidojas divos etapos:

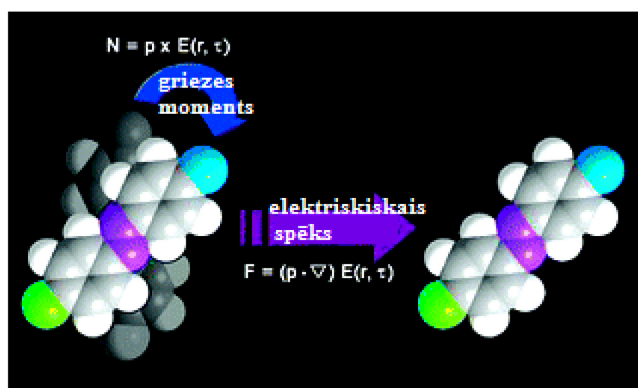
1. notiek intensīvs *trans-cis* izmoerizācijas cikls un azosavienojumi pārorientējas virzienā, kas ir perpendikulārs pieliktajam gaismas elektriskam laukam.
2. dipolu pārvietošanas vadošais spēks izriet no šādām sakarībām:

$$\begin{aligned}\vec{F} &= (p \cdot \nabla) \vec{E}(r, \tau) \\ \vec{N} &= \vec{p} \times \vec{E}(r, \tau)\end{aligned}\quad (4.7.1)$$

kur \vec{F} ir elektriskā spēka vektors,

\vec{N} – dipola griezes moments,

\vec{p} – vienas azosavienojuma molekulas dipola moments.



Att. 4.7.1. Viena dipola modeļa shematiskais attēlojums.

Atrisinot vienādojumus var noteikt dipola momentu p_{induced} un tā sekojošo nobīdi gaismas elektriskā lauka ietekmē.

Šī modeļa priekšrocības ir tādas, ka var aprakstīt režģa veidošanos un elektriskā lauka oscilācijas reālā laikā; var noteikt polarizācijas un viļņa garuma ietekme uz ierakstu; dod vispārēju priekšstatu par izomerizācijas cikla ieguldījumu virsmas reljefa veidošanā.

Tāpat teorētiski tiek parādīts, ka virsmas reljefa veidošanās nav atkarīga no sākuma dipola novietojuma. Eksperimentāli dati tomēr pasaka pretējo – ja azosavienojuma molekulas pirms hologrāfiskā ieraksta tiek polarizēti kādā virzienā ārējā elektriskā laukā, režģa veidošanās kļūst mazāk efektīva.

Tomēr šis modelis neņem vērā mijiedarbību starp azosavienojuma molekulām.

4.8. Gradianta spēka un virsmas spraiguma kombinēts daļiņu modelis

Barada un Fukuda skaidroja virsmas reljefa veidošanās ar kombinēto elektriskā lauka gradienta spēka un virsmas spraiguma spēka modeli [75-76]. Modelis nosaka, ka azosavienojuma polimērs *tran-cis-trans* izomerizācijas ciklu dēļ ir lokana vide, tāpēc molekulu kustību apraksta ar Košī (Cauchy's) kustību vienādojumu:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = \nabla \cdot \vec{\sigma} + \vec{F}, \text{ kur} \quad (4.8.1)$$

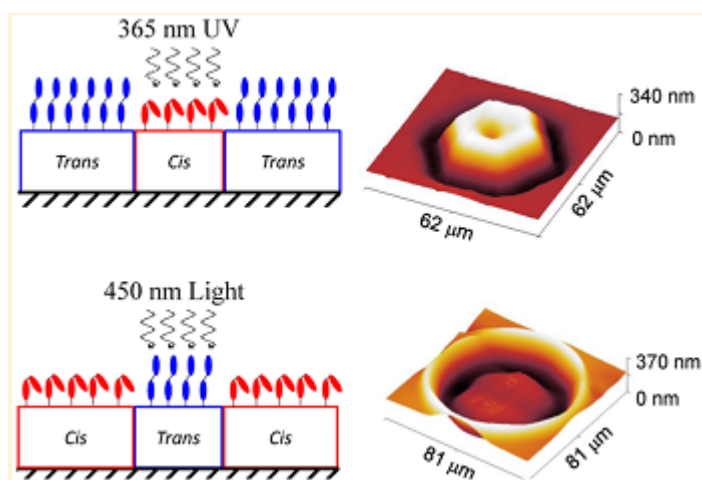
\vec{v} , $\vec{\sigma}$ un \vec{F} ir ātruma vektors, sprieguma tensors un ārējā spēka vektors atbilstoši. Sprieguma tensorā tiek ņemta vērā polimēra viskozitāte. Modelis paredz, ka vadošie spēki virsmas reljefa veidošanā ir elektriskie spēki, bet materiāla virsmas spraigums, viendabīga apgaismojuma gadījumā (starojot režģi ar vienu staru), dzēš izveidoto režģi.

Modelis labi saskan ar eksperimentāliem datiem, taču apskatītas tika tikai *ss* un *pp* polarizācijas, tomēr efektīvākais režģis veidojas ar *+45/-45* un *RL/LR* polarizācijām.

4.9. Marangoni efekta modelis

2016. gadā Čei Bin Kims (Chae Bin Kim) publicēja savu izskaidrojumu virsmas reljefa veidošanai [77-78]. Autors uzskata, ka apgaismotajās vietās, kur rodas *cis* izomēri, samazinās virsmas enerģija un Marangoni efekta (masas pārnese gar divu šķidrumu robežvirsmu virsmas spraigums gradienta dēļ) dēļ masa pārvietojas uz to apgabalu, kur ir *cis* izomērs (att. 4.9.1.). Šai parādībai nav nepieciešams gaismas elektriskā lauka gradients, uz ko balstīti visi pēdējā laika modeļi. Tāpat parādībai ir novērojams atgriezenisks efekts, kas izskaidrotu režģa dzišanu, gaismojot to ar vienu staru [78].

Bez šaubām Marangoni efekts notiek virsmas reljefa ieraksta laikā, taču diez vai ar to var izskaidrot šo parādību, jo efekts ir salīdzinoši neliels – uz apli ar diametru



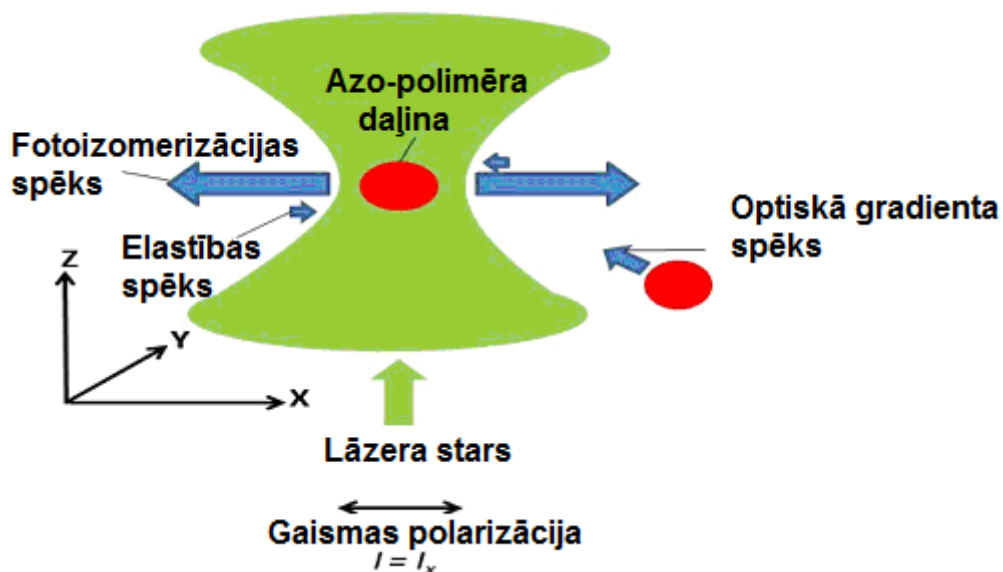
Att. 4.9.1. Marangoni efekta modelis [78]

~60 μm pacēlums ir vien 340 nm. Virsmas reljefa režģos dziļums ir tuvs režģa periodam [77]. Otrkārt, Marangoni modelis neizskaidro ieraksta atkarību no polarizācijas, jo ar -45/+45 vai *RL/LR* polarizācijām režģis veidojas visefektīvāk, bet apgaismojums ir vienmērīgs, līdz ar to režģim nevajadzētu veidoties vispār. Tāpat nevar izskaidrot, kāpēc režģis ir paliokošs, jo cis izomēri pēc gaismošanas istabas temperatūrā relaksē uz trans izomēriem, un režģim pēc kāda laika vajadzētu pilnībā pazust, kas nesaskan ar eksperimentiem.

Marangoni efekts varētu palīdzēt nedaudz veidot režģi ar *ss* un *pp* polarizāciju, kur ir intensitātes sadalījums, kā arī izskaidrot, kāpēc novērojama neliela režģa relaksācija pēc ieraksta.

4.10. Sekkata modelis

Sekkats (Sekkat) publicēja savu virsmas reljefa režģa modeli 2016. gadā [79]. Viņš uzskata, ka daļiņu kustība notiek 4 spēku dēļ, kas savstarpēji mijiedarbojas: izomerizācijas molekulu kustības spēks, gradienta un elastības spēks un spontānā difūzija Brauna kustības dēļ. Izomerizācijas kustība grūž molekulas no apgaismotiem apgabaliem uz neapgaismotiem; gradienta spēks un elastības spēks darbojas pretī šai kustībai. Shematisks spēku attēlojums, kas izraisa molekulu kustību, ir redzams attēlā 4.10.1.



Att. 4.10.1. Shematisks spēku attēlojums, kas izraisa molekulu kustību [79].

Sekkat modelis paskaidro azopolimēru kustību gaismas gradientā, bet nepaskaidro virsmas reljefa režģa veidošanās atkarību no dažādām polarizācijām. Tāpat tas izskaidro tikai masas transportu azosavienojumos, kur ir novērojams izomerizācijas process, tomēr masas transports notiek arī halkogenīdos, kur izomerizācijas process nenotiek.

4.11. Kopsavilkums par virsmas reljefa veidošanās modeļiem

Kad 1995. gadā azosavienojumos tika pamanīts virsmas reljefs [6], sākās intensīvi mēģinājumi izskaidrot virsmas reljefa veidošanās mehānismu. Pirmie modeļi praktiski uzreiz tika noraidīti, jo tie nesaskanēja ar eksperimentāliem rezultātiem. Ejut laikam, parādījās modeļi, kas labi apraksta vairākus eksperimentus, bet saglabājas jautājumi, uz kuriem nevar atbildēt neviens modelis:

- Kāpēc organiskajās un neorganiskajās vielās masas pārvietošanās virziens ierkasta laikā atšķiras?
- Pastāv uzskats, ka virsmas reljefa veidošanai ir nepieciešama azobenzola *trans-cis* izomerizācija, bet kvalitatīvi nav izskaidrots kāpēc izomerizācijas process ir nepieciešams. Abiem izomēriem piemīt dipola moments, turklāt *trans* izomēra dipola moments ir lielāks kā *cis* izomēra dipols.
- Kāpēc izveidojas ieraksta piesātinājums?

Kamēr šie jautājumi nav atbildēti, nevar uzskatīt, ka virsmas reljefa veidošanās mehānisms ir izprasts un izskaidrots

Tikai pēdējā laikā sāk apskatīt arī spēkus, kas traucē virsmas reljefa veidošanai, jo ne tikai vadošais spēks ir svarīgs, bet arī spēks, kas darbojas pretī. Šis spēks ir atkarīgs no paša materiāla struktūras, viskozitātes, stiklošanas temperatūras T_g , kā arī no saitēm, kas pastāv starp molekulām [77].

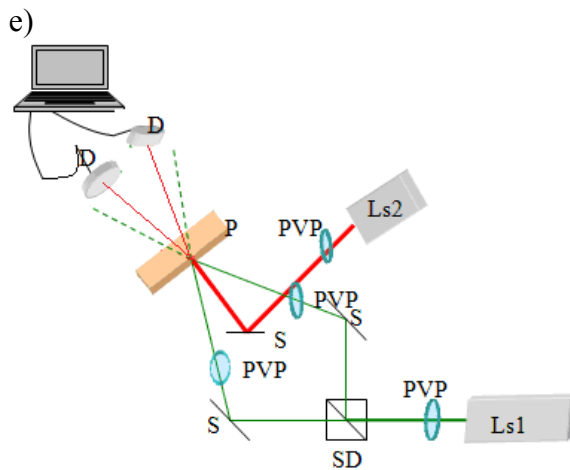
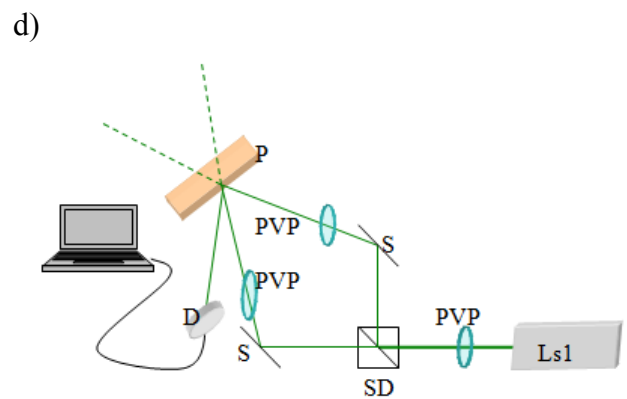
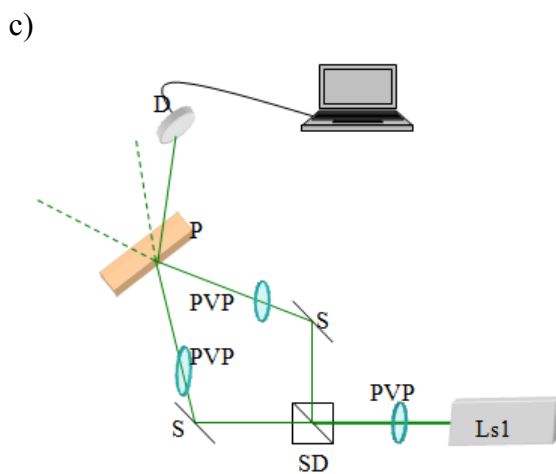
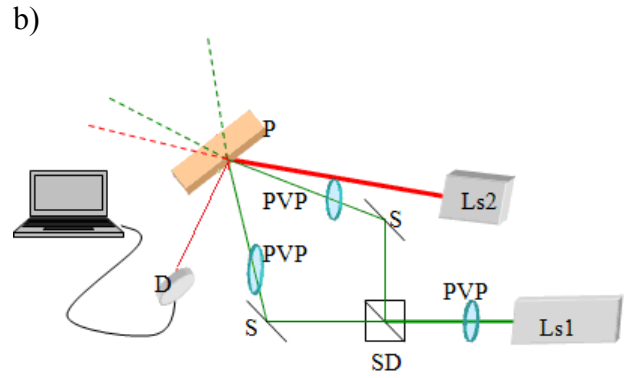
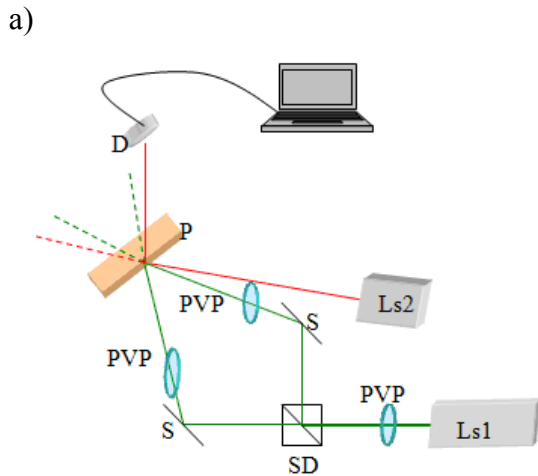
5. Eksperimentālā metodika

5.1. Hologrāfiskais ieraksts

Hologrāfiskais ieraksts tika veikts, izmantojot klasisku divstaru shēmu, kam pamatā ir viena lāzera stara sadalīšana divos un to krustošana uz parauga virsmas, kur ierakstās izveidotā interferences aina.

Ierakstošais lāzera stars ar staru dalītāju, par kuru kalpoja Glana-Teilora polarizācijas kubs, tika sadalīts uz diviem. Polarizācijas plāksnīte jeb pusviļņa plāksnīte starp lāzeru un staru dalītāju ļāva kontrolēt un iegūt divus starus ar vienādu intensitāti, kas ir nepieciešams kvalitatīvam ierakstam. Pēc sadalīšanas, lāzeru staru krita uz spoguļiem, kas tālāk starus novirzīja uz parauga virsmas, kur tie krustojās. Izveidotā interferences aina veidoja režģi uz parauga virsmas vai parauga tilpumā, atkarībā no gaismas-materiāla mijiedarbības. Katra stara ceļā tika novietota pusviļņa vai ceturtdaļviļņa plāksnīte, kas ļāva iegūt nepieciešamu polarizāciju – lineāru vertikālu (s), lineāru horizontālu (p), lineāri +45 vai -45 polarizētu vai cirkulāru pa labi (R) vai pa kreisi (L). Polarizācijas virzienam atskaites punkts ir režģa līnijas.

Ierakstītā režģa difrakcijas efektivitāti varēja nolasīt transmisijas vai refleksijas režīmā, kas būtībā nozīmēja, ka difragētā stara intensitāte tiek mērīta aiz parauga (transmisijas režīms) vai pirms parauga (refleksijas režīms). Difrakcijas efektivitātes nolasīšanai izmantoja diodes lāzeru ar mazu intensitāti un zemu absorbciju pētāmā paraugā, tā, lai šī lāzera starojums būtiski neietekmē hologrāfiskā režģa veidošanos. Ieraksta shēma att. 5.1.1. a) – nolasīšanai transmisijas režīmā un b) – nolasīšanai refleksijas režīmā. Diodes lāzera vietā varēja izmantot ierakstošā stara difragētus starus nolasīšanai transmisijas režīmā – att. 5.1.1. c) vai nolasīšanai refleksijas režīmā – d) [81]. Taču ņemot vērā, ka ierakstošā stara viļņa garums absorbējās pētāmā materiālā, un caurlaidība ieraksta laikā mainās, mērot difrakcijas efektivitāti transmisijas režīmā ar ierakstošo viļņa garumu, jāizmanto normētā difrakcijas efektivitāte, kas noņem caurlaidības izmaiņu efektu.



Att.5.1.1. a) hologrāfiskā iekārta difrakcijas efektivitātes nolasīšanai ar citu viļņa garumu transmisijas režīmā [80];
 b) hologrāfiskā iekārta difrakcijas efektivitātes nolasīšanai ar citu viļņa garumu reflekcijas režīmā;
 c) hologrāfiskā iekārta difrakcijas efektivitātes nolasīšanai ar ierakstošā viļņa garumu transmisijas režīmā;
 d) hologrāfiskā iekārta difrakcijas efektivitātes nolasīšanai ar ierakstošā viļņa garumu reflekcijas režīmā;
 e) shēma polarizācijas režģa un virsmas reljefa difrakcijas efektivitātes pētīšanai [81].
 Ls1 – ierakstošais lāzers (Verdi 6 vai 8)
 Ls2 – nolasošais diodes lāzers
 SD – staru dalītājs
 PVP – pusviļņa plāksnīte
 S – spogulis
 P – paraugs
 D – diode

Difrakcijas efektivitāte tika rēķināta pēc formulas:

$$DE = \frac{P(t)}{P_0} \cdot 100\%, \text{ kur} \quad (5.1.1)$$

$P(t)$ – difragētās gaismas jauda – signāls, kuru mēra diode D;

P_0 – krītošā stara, kas difragē, sākuma jauda.

Normēto difrakcijas efektivitāti rēķina pēc sekojošās formulas:

$$DE_n = \frac{I(t)}{T(t) + I(t)} \cdot 100\%, \text{ kur} \quad (5.1.2)$$

$I(t)$ – difragētās gaismas intensitāte – signāls, kuru mēra diode D;

$T(t)$ – krītošā stara caurlaidības izmaiņas laikā.

Ja pētāmā materiālā veidojas spēcīgs polarizācijas režģis vienlaicīgi ar virsmas reljefu, šo abu režģu efektivitātes pētīšanai tika izmantota shēma, kas ir redzama 5.1.1. e) attēlā [82]. Nolasošais stars tika novirzīts uz pētāmā parauga perpendikulāri tā plaknei. Difrakcijas maksimums $m=1$ saturēja gaismu, kas difragē no virsmas reljefa režģa un no polarizācijas režģa, bet difrakcijas maksimums ar kārtu $m=-1$ saturēja gaismu, kas difragē tikai no virsmas reljefa. Atņemot šī intensitātes varēja noskaidrot polarizācijas režģa un virsmas reljefa režģa difrakcijas efektivitātes.

5.2. Fotoinducētās dubultlaušanas noteikšana

Fotoinducētās dubultlaušanas mērījumiem tika izmantota shēma, kas ir attēlota att. 5.2.1. Sākuma momentā pētāmais materiāls ir izotropš. Pēc ierosinošā lāzera stara (Lz1) palaišanas uz materiālu, tajā inducējās anizotropija, kā rezultātā veidojās fotoinducētā dubultlaušana. Anizotropiju gaismas jutīgajā materiālā ierosināja pusvadītāju lāzers ar viļņa garumu $\lambda = 532$ nm. Šī lāzera stars bija intensīvs un tikai šis stars atstāja ietekmi uz anizotropijas veidošanos. Lai varētu noteikt fotoinducētās dubultlaušanas vērtību, tika izmantots diodes lāzers (Lz2) ar viļņa garumu $\lambda = 634$ nm. Šis stars tika laists caur polarizatoru (P) un analizatoru (A), kuru polarizācijas plaknes atbilstoši bija +45 un -45 lineāri polarizēti. Rezultātā, pirms eksperimenta sākuma, uz diodes D₁ signāla nebija. Ja starp polarizatoru un analizatoru novieto paraugu, kurā ar ierosinošo lāzera staru inducē dubultlaušanu, uz diodes D₁ parādās

signāls, kas sniedz informāciju par materiāla fotoinducētās dubultlaušanas vērtību.

To atrod pēc formulas [82]:

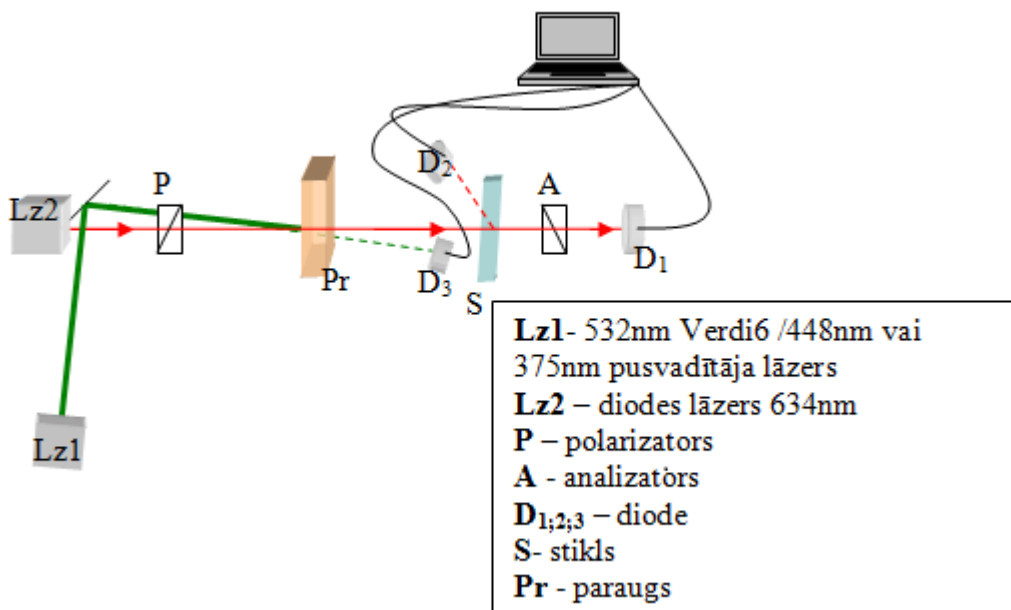
$$\Delta n(t) = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin\left(\sqrt{\frac{P(t)}{P_0}}\right), \text{ kur} \quad (5.2.1)$$

λ – viļņa garums,

d – plēvītes biezums,

I_0 – nolasošā stara sākuma jauda,

$I(t)$ – nolasošā stara jaudas atkarība no laika (fiksē diode D_1).

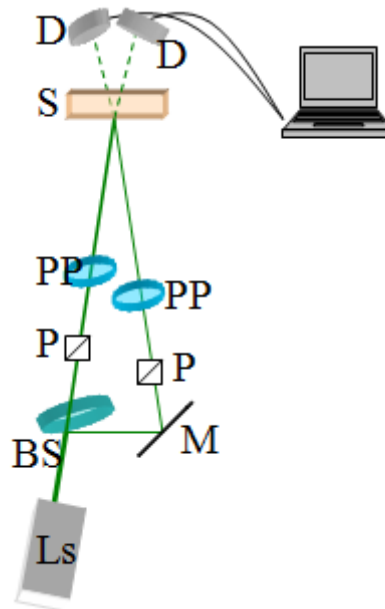


Att. 5.2.1. Fotoinducētās dubultlaušanas mērīšanas shēma [82]

Ar diodi D_3 tika mērīta ierosinošā stara caurlaidība, bet signāls, ko fiksēja diode D_2 , ļāva izdarīt korekciju nolasošā stara sākuma jaudā P_0 , jo apgaismojot fotojutīgu materiālu, mainījās ne tikai tā fotoinducētās dubultlaušanas vērtība, bet arī caurlaidība. Diode fiksēja signālu, kas atstarojās no stikla plāksnes un kas neietekmēja lāzera stara polarizācijas virzienu [81-83].

5.3. Fotoinducētā dihiroisma noteikšana

Fotoinducētā dihiroisma noteikšanai tika izmantota iekārta, kuras shematiskais attēlojums ir redzams attēlā 5.3.1. Dihroisma mērīšanai tika izmantots lāzers Ls1, kura



Att. 5.3.1. Fotoinducētā dihiroisma mērīšanas shēma

koherences garums ir ļoti mazs. Šis stars tika sadalīts divos staros ar stikla plāksnīti tā, ka caurizgājušā stara intensitāte sastādīja apmēram 97% no sākotnējās stara intensitātes. Šis intensīvākais stars tika izmantots kā anizotropijas ierosinātājs materiālā. Pēc polarizācijas uzlabošanas ar polarizācijas kubu P, stars krita uz paraugu. Vājais stars tika novirzīts uz spoguļi M un novirzīts tālāk uz paraugu. Arī vājā stara polarizācija tika uzlabota ar polarizācijas kubu P. Abu staru polarizāciju varēja mainīt ar pusviļņa kvarca plāksnīti PP, bet to caurizgājušais signāls tika mērīts ar fotodiodēm D. Spēcīgais stars ar lineāru polarizāciju ierosināja paraugā fotoinducēto anizotropiju kā rezultātā parādījās dihiroisms. Stars ar vāju intensitāti, kura polarizācija bija lineāra un pretēja ierosinošā stara polarizācijai, mērīja caurlaidības izmaiņas perpendikulārā virzienā, sniedzot informāciju par dihiroisma vērtību. Tas, ka lāzera koherences garums ir mazs, nodrošināja, ka ierosinošais un nolasošais stars savā starpā neinterferē. Dihroisma vērtība tika noteikta izmantojot formulu:

$$D = A_{\parallel} - A_{\perp}, \quad (5.3.1)$$

kur A_{\parallel} – ierosinošā stara optiskais blīvums;

A_{\perp} – nolasošā stara optiskais blīvums [85].

Absorbcijas koeficients tika rēķināta izmantojot Buģēra-Lamberta-Bēra likumu, zinot pētāmā parauga biezumu d :

$$I = I_0 e^{-\alpha d}, \quad (5.3.2)$$

kur I – intensitāte

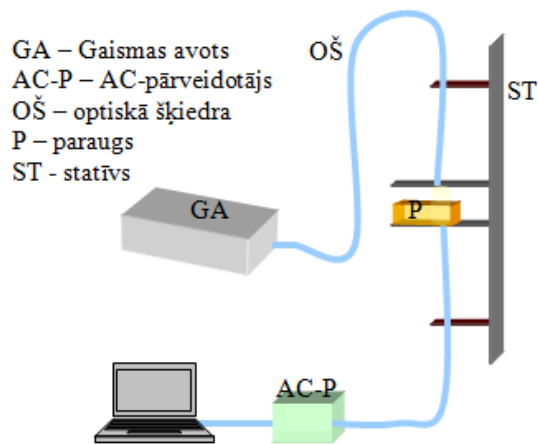
I_0 – sākuma intensitāte

α – absorbcijas koeficients

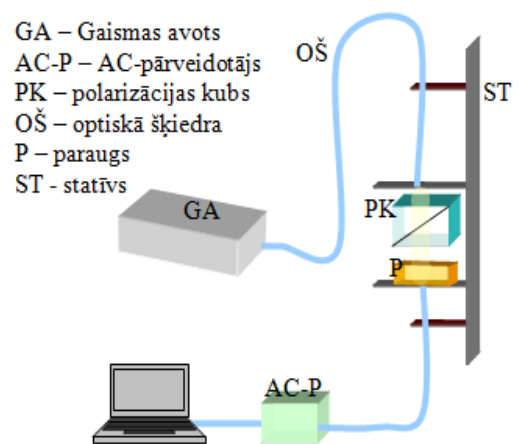
d – pētāmā parauga biezums [84].

5.4. Optisko spektru mērīšana

Optiskie spektri UV-redzamā-NIR spektra daļā tika mērīti ar *Ocean Optics* DT-MINI-2-GS spektrometru.



Att. 5.4.1. Optisku spektru mērīšanas iekārtas shēma



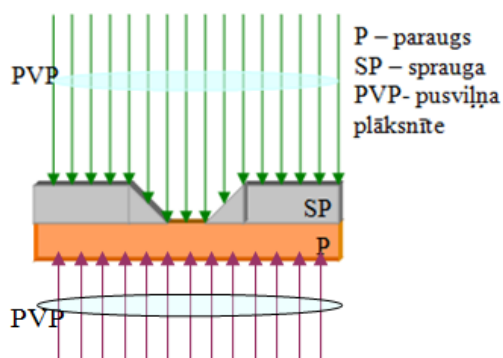
Att. 5.4.2. Optisku spektru mērīšanas iekārtas shēma

Iekārtas shēma ir redzama attēlā 5.4.1. Ar šo iekārtu tika mērīti optiskie spektri – transmisijas, absorbcijas spektri. Gaismas avots (GA) sastāvēja no deiterija UV lampas un volframa VIS-IR lampas. Gaisma no gaismas avota un līdz AC-pārveidotājam tika vadīta pa optisko šķiedru. Spektrus varēja mērīt diapazonā 215–2500 nm [86].

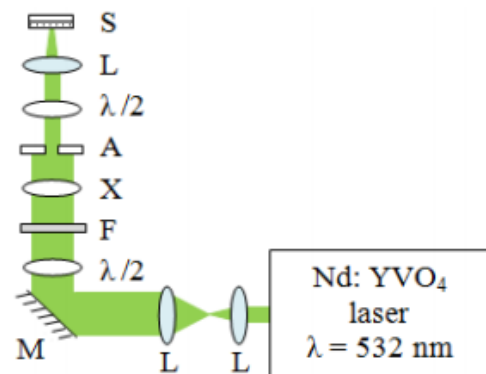
Ar spektrometru tika mērītu arī polarizēti spektri, izmantojot iekārtu, kuras shēma ir redzama attēlā 5.4.2. Polarizēti spektri tika izmantoti, lai noteiktu dihroisma klātbūtni materiālos pēc apgaismošanas ar lineāri polarizētu lāzera starojumu. Šim nolūkam spektru mērīšanas iekārta tika papildināta ar polarizācijas kubi, kas lineāri polarizēja gaismas avota gaismu. Spektrs tika nomērīts ar vienu lineāru polarizāciju – S, pēc tam polarizācijas kubs tika pagriezts par 90 grādiem. Šādā pozīcijā kubs laida cauri pretēji lineāru polarizāciju – p. Tādā veidā nomērot spektrus, tika iegūta informācija par gaismas caurlaidību/absorbciju dažādos virzienos un bija iespējams izrēķināt dihroisma vērtību izmantojot formulu (5.3.1).

5.5. Masas kustības virziena noteikšana

Masas kustības virziena noteikšanai tiešā veidā tika izmantotas divas metodes – virsmas reljefa ieraksts caur spraugu un ieraksts ar vienu staru.



Att. 5.5.1. Shematisks attēlojums virsmas reljefa ierakstam caur spraugu



Att. 5.5.2. Eksperimentālā iekārta virsmas reljefa ierakstam ar vienu staru



Att. 5.5.3. elektriskā lauka svārstību vektora virziena shematisks attēlojums attiecībā pret spraugu SP; a) – s jeb vektors ir paralēls spraugai; b) – p – jeb perpendikulārs spraugai

Lai noteiktu masas kustības virzienu paraugā tika izmantota 5.5.1. attēlā redzamā shēma. Par gaismas avotu tika izvēlēti dažādi lāzeri – Verdi 8 pusvadītāju lāzers ar viļņa garumu $\lambda = 532 \text{ nm}$; „Coherent” pusvadītāju lāzeri ar viļņa garumu $\lambda = 448 \text{ nm}$ un $\lambda = 375 \text{ nm}$. Lāzera polarizācija tika mainīta ar pusviļņa plaknīti. Polarizācija tika izvēlēta tā, lai starojuma elektromagnētiskā viļņa elektriskā lauka svārstības notiktu paralēli vai perpendikulāri spraugai: att. 5.5.3. [87; 88].

Tā kā spraugas izmērs bija salīdzināms ar hologrāfiskā režģa periodu ($10 \mu\text{m}$), šāds eksperiments imitē hologrāfiskā ieraksta viena režģa perioda ieraktu ar ss vai pp polarizāciju un ļauj viennozīmīgi noteikt masas kustības virzienu, apskatot iznākumu ar atomspēka mikroskopu (AFM).

Masas kustības virzienu varēja noteikt arī izmantojot 5.5.2. redzamo iekārtu, kas ir paredzēta difrakcijas režģa ierakstam ar vienu staru.

Lāzera stars tika izplests ar divām lēcām L, izmantojot teleskopa principu. Izmantojot spoguļi M, tas tika novirzīts uz parauga pusi. Ar pusviļņa plāksnītēm $\lambda/2$ tika iegūta nepieciešamā polarizācija – s vai p. Ar neitrālu filtru F stars tika novājināts. X elements [68], izveidoja lineāri polarizēta stara polarizācijas modulāciju, kas atbilst $-45/+45$ divu staru interferencei. Apertūra A tika izmantota, lai no modulētā stara atdalītu vien 2 joslas. Ar lēcu L stars tika fokusēts uz parauga virsmas. Gaisma, kas krita uz paraugu bija ar vienmērīgu intensitātes sadalījumu, bet ar mainīgu elektriskā lauka vektora virzienu – atbilst $-45/+45$ divu staru interferencei [68].

Tā kā joslu skaits bija mazs, vizuāli varēja noteikt, kur atrodas s, kur p apgaismotās joslas, izmantojot Glana-Teilora polarizācijas kubu. Nostādot kubu tādā stāvoklī, ka tas laiž cauri p polarizāciju, varēja redzēt, kur izvietojas p-polarizētas joslas, bet pagriežot to režīmā, kad tas laiž cauri s-polarizētu gaismu, kļuva redzamas s-polarizētas joslas.

Šādai ieraksta shēmai ir vairākas **priekšrocības**:

- *stabilitāte*: ierakstam netraucē sīkas vibrācijas, kuras klasiska divstaru iekārtas gadījumā neļauj iegūt kvalitatīvu režģi, ja to ir nepieciešams ilgstoši ierakstīt jeb režģa ierakstam ir nepieciešamas lielas ekspozīcijas.
- *lielāka ierakstošo starojumu daudzveidība*: šāda režģa ierakstam nav vajadzīgs gaismas avots ar lielu koherences garumu. Šajā iekārtā neveidojas interferences aina, tāpēc vajadzība pēc koherences atkrīt. Tas ļauj izmantot praktiski jebkuru lāzeru.

Piedāvātai shēmai ir arī vairāki **trūkumi**:

- *lielie periodi*: ar izveidoto shēmu var iegūt režģi tikai ar salīdzinoši lielu periodu – sākot no 50 μm ;
- *nevar iegūt liela izmēra režģus*: režģu izmēri ir stipri ierobežoti, jo tie rakstās safokusētā gaismā. Jo lielāki ir režģa ģeometriskie izmēri, jo lielāks ir periods.

Režģa fokusa platums a , galvenokārt, noteica režģa periodu. a ir atkarīgs no lēcas parametriem un gaismas viļņa garuma [89].

Neskatoties uz trūkumiem, izmantojot doto shēmu, ir iespējams noteikt masas kustības virzienu atkarībā no ierakstošās gaismas polarizācijas. Tāpat tas ļauj izpētīt režģa veidošanās kinētiku un atkarību no dažādiem parametriem.

Masas kustības virziena noteikšana, izmantojot nolasošā stara polarizāciju

Masas kustības virziens hologrāfiskā ieraksta laikā var tikt noteikts netieši, izmantojot nolasošā stara difrakcijas efektivitātes atkarību no laika, kas mērīta refleksijas režīmā ieraksta pirmajās sekundēs. Lai veiktu eksperimentu, ierakstošo staru polarizācijai jābūt $+45/-45$, lai uz parauga virsmas veidotos polarizācijas sadalījums.

Att. 5.5.5 redzama shematiska DE atkarība no ieraksta laika. I apgabalā izmaiņas notiek pirmajās ieraksta sekundēs (tipiski 1–60 s, atkarībā no parauga jutības), kad masas transports vēl nav spējis notikt. Ja uz fotojutīgu materiālu krīt polarizēta gaisma, notiek ātra *trans-cis* izomerizācija un azomolekulas pagriežas perpendikulāri gaismas elektriskajam laukam (att. 5.5.4). Fotojutīgam materiālam piemīt fotoinducētā dubultlaušana, kas nozīmē, ka gaismas laušanas koeficienta n_s un n_p vērtība kļūst atšķirīga. Organiskiem materiāliem (šobrīd nav zināms kāds organisks

materiāls ar negatīvu dubultlaušanu), piemīt pozitīva dubultlaušana, arī visiem šajā darbā pētītiem materiāliem, kas nozīmē, ka

$$n_p > n_s, \text{ kur} \quad (5.5.1)$$

n_s – gaismas laušanas koeficients „s” polarizācijas apgabalā (att.5.5.4) jeb ordinārais stars

n_p – gaismas laušanas koeficients „p” polarizācijas apgabalā (att. 5.5.4) jeb ekstraordinārais stars.

DE veido gaismas viļņi ar dažādu fāzi, kas rodas, gaismas viļņiem veicot dažādu optisku ceļu nd vidē. Tā kā I apgabalā ātri rodas gaismas laušanas koeficientu n_s un n_p starpība, optiskais ceļš $n_s d_s$ un $n_p d_s$ atšķiras un rodas fāzu nobīde, kā rezultātā parādās difrakcijas efektivitāte DE. Tā kā gan priekš s, gan priekš p nolasošā stara atšķirības fāzu nobīdes vērtībās nav, DE vērtības I apgabalā ir vienādas.

Starp p un s apgaismotiem apgabaliem ir cirkulāri polarizēta gaisma (Tabula 7.4.1.), līdz ar to šajos apgabalos nepastāv anizotropija, un nolasošā stara polarizācija neietekmē DE vērtību

Parametri I apgabalā:

n_s un n_p – mainīgi;

d_s un d_p – nemainīgi.

Atšķirības novērojamas II apgabalā, kad papildus fotoinducētās dubultlaušanas parādībai, sāk veidoties virsmas reljefa režģis. Vienā gadījumā DE turpina pieaugt, bet otrajā gadījumā novērojams neliels DE kritums. DE vērtību nosaka optiskā ceļa garums vidē un to atšķirība starp „s” un „p” apgaismotu apgabalu. Materiāliem ar pozitīvu fotoinducētās dubultlaušanas vērtību $n_p > n_s$ un līdz ar to sākuma momentā:

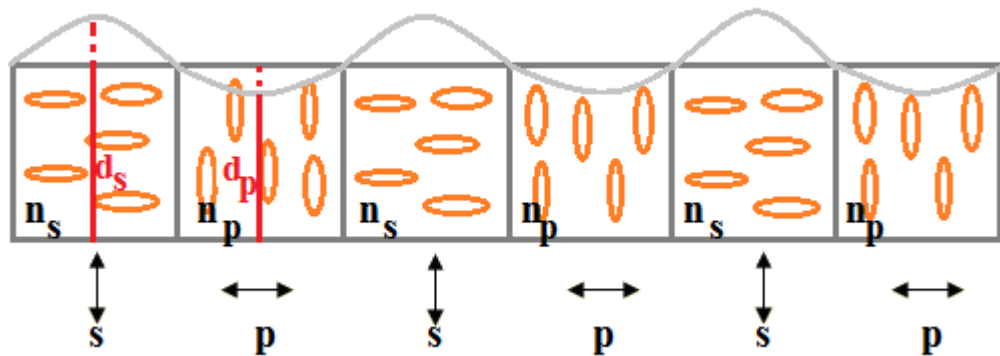
$$n_p d_p > n_s d_s. \quad (5.5.2)$$

Ja nolasošais stars ir „p” polarizēts, tad n_p attiecībā pret nolasošo staru ir gaismas laušanas koeficienta vērtība, kas atbilst n_s , tā kā ierakstošā un nolasošā stara polarizācijas „p” apgabalā ir perpendikulāras. Savukārt apgabalā „s” nolasošā un ierakstošā stara polarizācijas ir paralēlas un atbilstošā gaismas laušanas koeficienta vērtība ir n_p . Šajā gadījumā arī nevienādība 5.5.2 mainās uz pretēju:

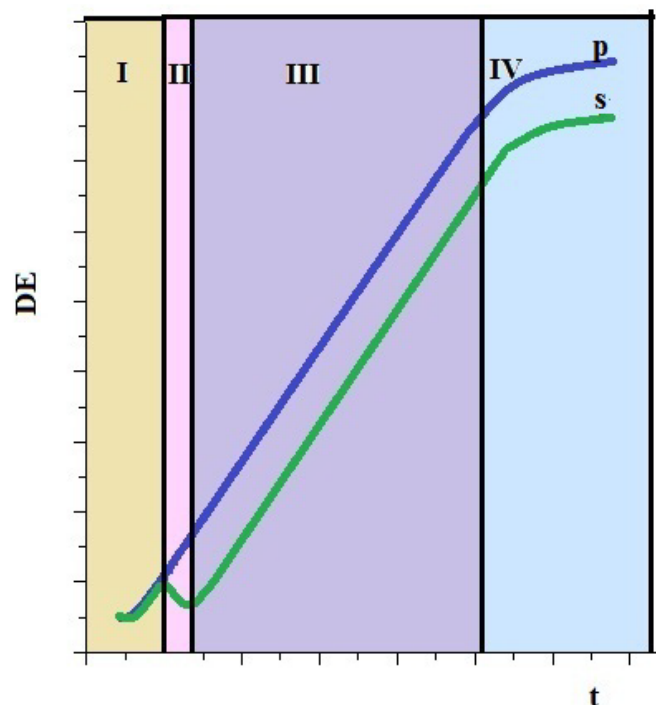
$$n_p d_p < n_s d_s. \quad (5.5.3)$$

Maiņa notiek tikai tādēļ, ka mainās atskaites punkts.

Zinot, ka fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņu vērtība pieaug ļoti strauji (nodaļa 7.10.), tās maksimālā vērtība tiek sasniegta jau *I* apgabalā, bet *II* apgabalā tās izmaiņas jau nav būtiskas, tāpēc tālākās DE izmaiņas nosaka virsmas reljefa veidošanās. Materiālos, kur fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņu vērtība netiek sasniegta strauji, 5.5.5. attēlā redzamu līkņu raksturs atšķirsies – procesi *I* apgabalā būs ilgāki un DE kritums *II* apgabalā būs mazāk izteikts, jo virsmas reljefs veidosies lēnāk.



Att. 5.5.4 Režģa ieraksts ar $+45/-45$ ierakstošo staru polarizāciju; azomolekulu orientēšanās gaismas elektriskā lauka ietekmē.



Att. 5.5.5 Difrakcijas efektivitātes līknes, nolasot ar *p* un *s* polarizētu nolasošu staru refleksijs režīmā.

Parametri II apgabalā:

n_s un n_p – nemainīgi;

d_s un d_p – mainīgi.

Ja *II* apgabalā DE turpina pieaugt un līkne nemaina savu virziena koeficientu, kā tas ir attēlots Att. 5.5.5, tad virsmas reljefa režģis un tilpuma polarizācijas režģis darbojas vienā virzienā jeb d_s kļūst lielāks par d_p . Šis gadījums atbilst *p* polarizācijai un nevienādībai 5.5.3.

Ja *II* apgabalā DE līknē novērojams neliels samazinājums, tad tas liecina, ka fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņas un virsmas reljefs griež fāzi pretējos virzienos, kas atbilst nevienādībai 5.5.2. Šajā gadījumā nolasošais stars ir *s* polarizēts.

Materiāliem ar negatīvo fotoinducētās dubultlaušanas koeficientu, piemēram, halkogenīdiem, novērojamas pretējs DE līkņu raksturs *II* apgabalā – nolasot ar *p* polarizāciju DE līkne sāk samazināties, bet ar *s* – novērojams pieaugums [87-88].

III apgabalā DE pieaug, jo veidojas virsmas reljefa režģis, kad strauji pieaug d_s un samazinās d_p . Dažiem materiāliem režģa veidošanās process ir tik efektīvs, ka d_p kļūst vienāds ar nulli.

IV apgabalā iestājas piesātinājums vai tiek sasniegts DE maksimālā vērtība. Tālāki procesi ir atkarīgi no materiāla spējas veidot virsmas reljefa režģi. Maksimālā vērtība „*s*” polarizētam nolasošam staram ir nedaudz lielāka kā „*p*” polarizētam staram. Šo starpību nosaka polarizācijas režģis tilpumā, kas „*p*” polarizētam nolasošam staram darbojas pretēji virsmas reljefa režģim.

6. Paraugu izgatavošanas metodes

6.1. Poliuretāns

G-DR266 polimēra sintēze:

Sintēzei tika izmantoti sekojošie materiāli: krāsviela Disperse Red 1 (DR1), ražotājs Fluka, Nr. CAS 2872-52-8 un toluola-2,6-diisocianāts un toluola-2,4-diisocianāts (TDI) attiecībā 67:33, tīrība $\geq 99,5\%$ un tīrs glicerīns (CAS 56-81-5). N,N-dimetilformamīds (DMF) un glicerīns tika žāvēti tieši pirms sintēzes [90].

TDI-DR starpprodukta pagatavošana:

1.3 % DR1 iekš DMF šķīdums ar masu 116 g caur piltuvi pa pilienam tika pilināts kolbā, kurā sākumā tika ieliets 2.2g TDI. Temperatūra tika uzturēta 333 K. Visa šķīduma pilināšana aizņēma 5h un pilināšanas laikā darbojās magnētiskais maisītājs. Pēc pilināšanas beigām, šķīdums tika karsēts 363 K temperatūrā 2 h [90].

G-DR266 polimēra šķīdums pagatavošana

0.55 g glicerīna tika ieliets kolbā ar magnētisko maisītāju un tika izšķīdināts 5.00 g DMF. Šim šķīdumam 3 h laikā caur piltuvi tika pievienots 58 g TDI-DR šķīduma un 0.3 g tīrā TDI 333 K temperatūrā. Pēc tam iegūtais šķīdums tika uzsildīts līdz 363 K. Pēc tam šķīdums tika ievietots vakuuma kamerā, kur izgaroja DMF. Neizgarojošas polimēra komponentes sastādīja $50\pm 5\%$ [90].

Polimēra plēves izgatavošana

Plēves izgatavošana no polimēra šķīduma tika veikta izmantojot aplikatora uzklāšanas metodi. Polimēra šķīdums tika uzklāts uz stikla pamatnes ar Gardner GmbH aplikatoru plēves biezums sastādīja 30 μm . Pēc uzklāšanas plēve tika žāvēta krāsnī 423 K temperatūrā 10 min garumā, pēc tam 8h tumšā vietā istabas temperatūrā. Iegūtās plēves biezums bija $3.75\pm 0.25\ \mu\text{m}$, kas tika noteikts ar Veeco Dektak 150 virsmas profilometru [90].

G-DR342 polimēra sintēze:

Sintēzei tika izmantoti sekojošie materiāli: krāsviela Disperse Red 1 (DR1), ražotājs Fluka, Nr. CAS 2872-52-8 un toluola-2,6-diisocianāts un toluola-2,4-diisocianāts

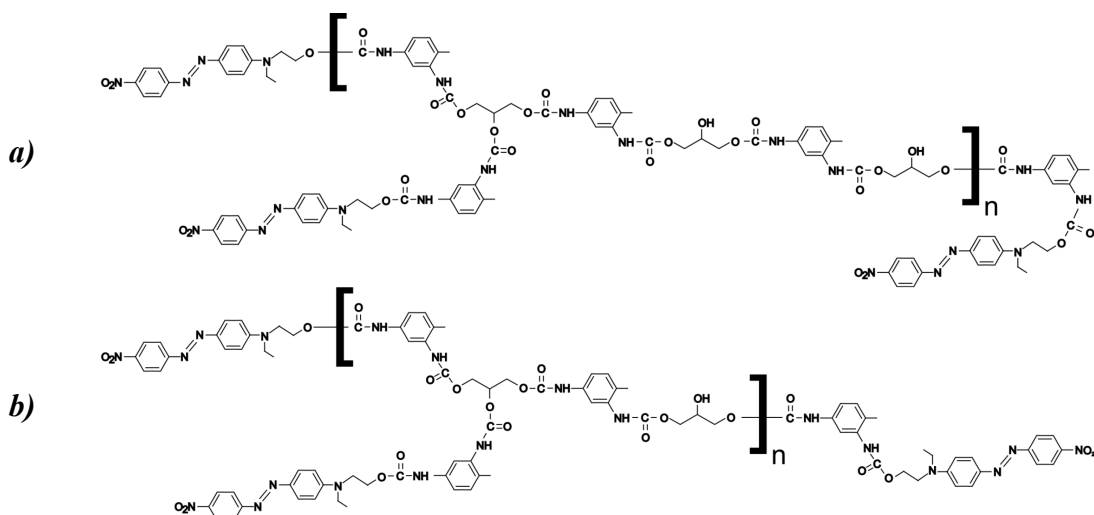
(TDI) attiecībā 67:33, tīrība $\geq 99,5\%$ un tīrs glicerīns (CAS 56-81-5). N,N-dimetilformamīds (DMF) un glicerīns tika žāvēti tieši pirms sintēzes [90].

TDI-DR starpproduktu pagatavošana:

Kolbā, kurā atradās 2.45 g TDI un magnētiskais maisītājs, caur piltuvi iepilināja 131.5g 1.3% DR1 iekš DMF filtrētā šķīduma. Pilināšana notika 5 h pie 333 K temperatūras. Pēc pilināšanas pabeigšanas, šķīdums tika karsēts 2 h pie 363 K temperatūras [90].

Polimēra G-DR342 šķīduma pagatavošana:

Kolbā ar magnētisko maisītāju tika ieliets 5.00g DMF, kurā tika izšķīdināts 0.84 g glicerīna. Šķīdumā caur piltuvi 3 h garumā tika iepilināts 133.9g TDI-DR šķīduma temperatūrā 333K. Pēc pilināšanas šķīdums tika uzkaršēts līdz 363 K temperatūrai un ievietots vakuuma kamerā, lai no šķīduma izgarotu DMF. Pēc vakuuma kameras šķīdumā palika neizgarojošas polimēra komponentes, kas sastādīja $50\pm 5\%$ [90].



Att. 6.1.1. Sintezēto polimēru molekulārā struktūrformula a) G-DR266; b) G-DR342.

Plēvju izgatavošanai no polimēra šķīduma tika izmantots kompānijas BYK Gardner GmbH aplikators. Uzklātā šķīduma biezums bija 30 μm . Par pamatni tika izmantota stikla plāksne. Uzklāta plēve tika žāvēta krāsni temperatūrā 423 K 10 minūšu garumā, pēc tam 8 h tumšā vietā istabas temperatūrā. Iegūto plēvju biezums sastādīja $3.5\pm 0.25\ \mu\text{m}$. Biezums tika mērīts ar Veeco Dektak 150 virsmas profilometru [90].

Sintezēto polimēru ķīmiskā struktūra ir attēlota att. 6.1.1. Polimēram G-DR266 ir m raksturīga mazāka viskozitāte. G-DR342 polimērs ir cietāks.

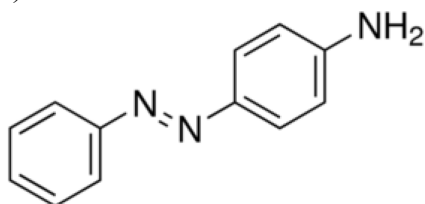
6.2. Funkcionālo polimēru plēves

6.2.1. Azoepoksīdu plēves

Azoepoksīdu plēves tika iegūtas izmantojot aminoazobenzolu (AAB) (att. 6.2.1.1.a), kas tika iegādāts Sigma-Aldrich (CAS Numurs 60-09-3) un bisfenola A diglicedīlsēteris (BADGE) (att. 6.2.1.1. b), kas tika iegādāts no Sigma-Aldrich (CAS Numurs 1675-54-3). Vielas tika izmantotas bez attīrīšanas. Kā šķīdinātājs tika izmantots tehniskais acetons vai tīrs toluols [91-92].

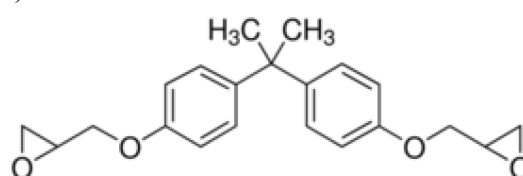
Tika izgatavoti šķīdumi ar dažādu AAB un BADGE molāro koncentrāciju: $c_{AAB}:c_{BADGE}=5:2; 2:1; 3:2; 1:1; 1:2$.

a)

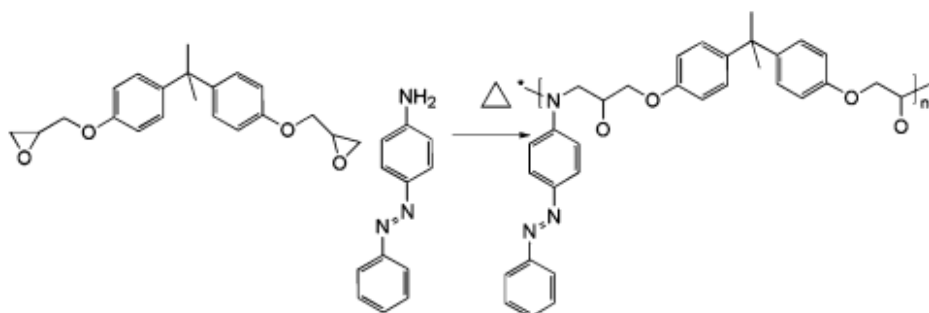


Att. 6.2.1.1. a) AAB ķīmiskā struktūra;

b)



b) BADGE ķīmiskā struktūra.



Att. 6.2.1.2. Ķīmiskā reakcija starp AAB un BADGE paaugstinātās temperatūras apstākļos.

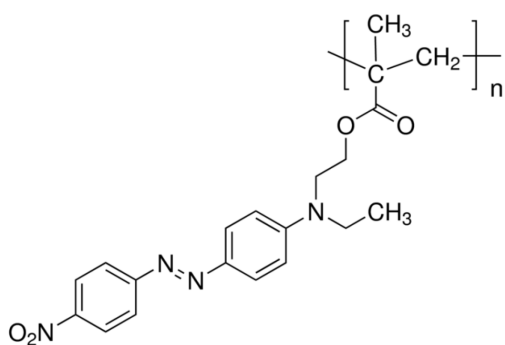
Molārai koncentrācijai, kas atbilst $c_{AAB}:c_{BADGE}=2:1$ tika izmantots 0.17 g BADGE un 0.20 g AAB. Šīs vielas tika izšķīdinātas 0.3-0.6 ml šķīdinātāja (acetons vai toluols) un salietas kopā. Iegūtais šķīdums tika uzklāts uz stikla pamatnes ar kompānijas BYK Gardner GmbH aplikatoru. Stikla pamatne pirms uzklāšanas tika tīrīta ar kālija bihromāta šķīdumu, pēc 1–2 h turēšanas šķīdumā, stikla pamatne tika izskalota ar

bidestilētu ūdeni un nosusināts ar saspiesto gaisu, pēc tam karsēts krāsni 105° C temperatūrā, lai no pamatnes iztvaikotu viss ūdens. Pēc pamatnes atdzišanas uz tās tika uzklāta plēve.

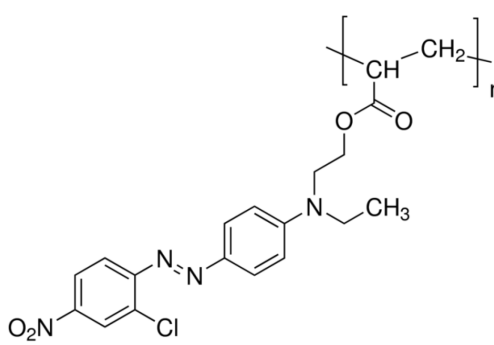
Plēve pēc uzklāšanas tika karsēta skapī 80°–140° C temperatūrā 1–4 dienas. Karsējot plēves pēc uzklāšanas uz stikla pamatnes, plēves kvalitāte karsēšanas procesā mazinājās un tika iegūtas plēves ar nevienmērīgu biezumu un pārklājumu. Lai izvairītos no šīs problēmas, šķīdums pēc pagatavošanas tika novietots skapī un tika karsēts 24 h 100° C temperatūrā. Pēc karsēšanas šķīdinātājs bija iztvaikojis, bet azoepoksīds tika izšķīdināts 2.4 ml acetona. Šķīdums tika uzklāts uz stikla pamatnes un žāvēts tumšā vietā istabas temperatūrā 12–18 h. Ar šādu uzklāšanas metodi tika iegūti optiski homogēni, kvalitatīvi paraugi un šādi uzklājot ir iespējams iegūt jebkura izmēra paraugus, jo to izmēru ierobežo tikai aplikatora izmēri.

Karsēšanas laikā starp AAB un BADGE norisinājās polimerizācijas reakcija, kas ir attēlot 6.2.1.2. attēlā. Polimerizācijas pakāpe ir atkarīga no vairākiem apstākļiem – temperatūras, karsēšanas laika, reaģējošo molārās koncentrācijas attiecības. Tiek uzskatīts, ka augstāk aprakstītā izgatavošanas tehnoloģijā tiek iegūti mazmolekulāri savienojumi ar mazu polimerizācijas pakāpi, balstoties uz iegūtā materiāli mīkstumumu un zemu stiklošanas temperatūru [91-92].

6.2.2. Poli(Disperse Red 1 – metakrilāts) un Poli(Disperse Red 13 – metakrilāts)



Att. 6.2.2.1. P(DR1-MA) ķīmiskā struktūra.



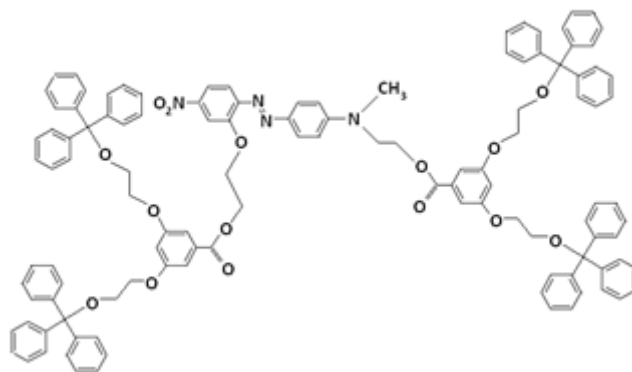
Att. 6.2.2.2 P(DR13-MA) ķīmiskā struktūra.

Poli(Disperse Red 1 – metakrilāts) (CAS Number 139096-37-0) un poli(Disperse Red 13 – metakrilāts) (CAS Number 142656-03-9) tika nopirkti no Sigma-Aldrich. Izmantoto polimēru ķīmiskā struktūra ir redzama att. 6.2.2.1. un 6.2.2.2. Paraugu izgatavošana no abiem polimēriem notika vienādi – polimērs tika šķīdināts toluolā

vai trihloretilēnā. Polimēru koncentrācija šķīdumā bija $1.0 \pm 0.2\%$, $2.0 \pm 0.4\%$, $5.0 \pm 1\%$, $7.0 \pm 1.4\%$, $10.0 \pm 2.0\%$, kas ļāva iegūt paraugus ar dažādu biezumu. Tā kā polimēra šķīdība šķīdinātāja bija ļoti laba, šķīdums netika maisīts ar magnētisko maisītāju, un uzreiz pēc izšķīdināšanas tas bija gatavs lietošanai. Pirms šķīduma uzklāšanas uz pamatnes, šķīdums tika filtrēts caur PTFE filtru ar poru izmēru $0.45 \mu\text{m}$, kas ļāva attīrīt materiālu no piemaisījumiem, kas nešķīda izvēlētajā šķīdinātājā. Pēc filtrēšanas šķīdums tika uzklāts uz stikla pamatnes, kas ķīmiski tika tīrīta dihromāta – sērskābes šķīdumā. Paraugs tika uzklāts ar aplikatoru ar šķīduma plēves biezumu $120 \mu\text{m}$ vai ar spin-coating metodi. Paraugi tika žāvēti tumšā, sausā vietā istabas temperatūrā nakts garumā.

6.3. Mazmolekulāri organiskie stikli

Mazmolekulāriem organiskiem stikliem raksturīga salīdzinoši neliela molmasa, kas padara šos materiālus vieglus un mīkstus. Šīs īpašības ļauj izmantot materiālu optiskā ieraksta vajadzībām.

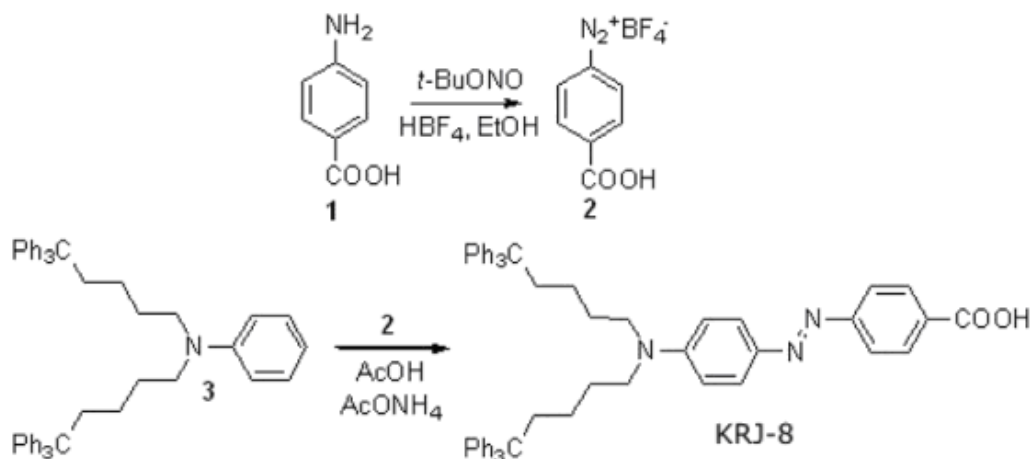


Att. 6.3.1. B8 ķīmiskā struktūra.

Darbā izmantoti mazmolekulāri organiskie stikli „B8” (att.6.3.1.), „KRJ-8” (att. 6.3.2.), „IWK-2M” un „IWK-2M” (att. 6.2.3), kas tika sintezēti Rīgas Tehniskajā Universitātē. Materiālu sintēze ir aprakstīta [93-94].

B8 stiklošanas temperatūra ir zema $T_g \sim 95^\circ \text{C}$, tāpēc materiāls ir mīksts, un tas padara to piemērotu virsmas reljefa veidošanas pētīšanai ar hologrāfisko metodi.

KRJ-8 sintēzes shēma ir redzama attēlā 6.3.2.



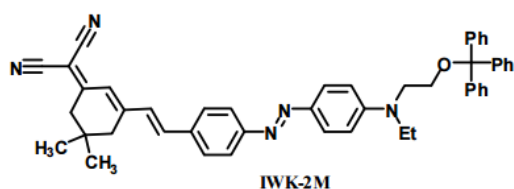
Att. 6.3.2. KRJ-8 sintēzes shēma.

Stiklošanas temperatūra KRJ-8 savienojumam ir 107° C, kas tika noteikta ar diferenciālās skanēšanas kolorimetrijas (DSC) mērījumiem, izmantojot Mettler Toledo DSC 1/200W iekārtu zem slāpekļa atmosfēras un sinhrono termoanalizatoru STA 6000.

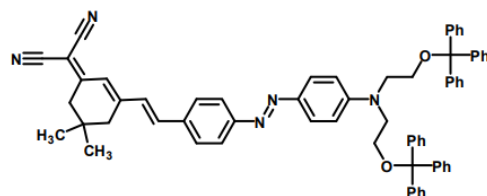
KRJ-8 plēvju izgatavošanai 5-50 mg KRJ-8 tika šķīdināts 560 mg CHCl₃ (Chempur, CAS# 67-66-3). Šķīdums tika uzklāts uz stikla pamatnes ar spin-coating metodi. Plēves tika žāvētas 24 h tumšā vietā istabas temperatūrā. Parauga biezumi sastādīja 200-1700 nm. Biezums tika noteikts ar Veeco Dektak 150 virsmas profilometru.

IWK-2M un IWK-2D tika iegūti „viena posma sintēzē” no izofoforēna, malononitrīla un aldehīdiem ar 21-22% iznākumu.

IWK-2M stiklošanas temperatūra ir 90° C, bet IWK-2D – 105° C [94].



Att. 6.3.3.a Savienojuma IWK-2M ķīmiskā struktūra.



Att. 6.3.3.b Savienojuma IWK-2D ķīmiskā struktūra.

6.4. Azoželatīna plēves

Azoželatīna savienojums tika sintezēts Cietvielu Fizikas institūtā Optiskā ieraksta laboratorijā. Tika izmantoti divi želatīna veidi: pārtikas želatīns bez piemaisījumiem ar skābu vidi un Sigma-Aldrich B-tipa želatīns (G9382). 2,5 g želatīna tika izšķīdināti 20 ml dimetilsulfoksīdā (DMSO) vai 20 ml etiķskābes (AA). Iegūtais šķīdums tika maisīts ar magnētisko maisītāju, kamēr želatīns izšķīda. Tad šķīdumam pievienoja Sigma-Aldrich Disperse Red 13 (DR13) (CAS numurs 221-668-1) un atsevišķiem paraugiem – citronskābi (CA), kas samazināja parauga viskozitāti. Šķīdums tikai maisīts vairākas stundas, parasti nakts garumā, paaugstinātā temperatūrā (50° C). Iegūtais šķīdums tika izklāts uz ķīmiski iztīrītas stikla pamatnes. Šķidrās plēves biezums bija – 30, 60, 90 μm. Pēc plēves uzklāšanas paraugs tika ievietots vakuuma kamerā, kur tas tika žāvēts 55° C divas dienas. Pēc žāvēšanas paraugs zaudēja ~95% no sava biezuma [85;95].

7. Hologrāfisko režģu veidošana funkcionālos polimēros un mazmolekulāros organiskos stiklos

Funkcionālos polimēros fotojūtīgā azomolekula ir kovalenti saistīta ar polimēra ķēdi, kas padara masas kustību ļoti efektīvu, jo gaismas elektriskā lauka klātbūtnē pārvietojas ne tikai salīdzinoši mazas azokrāsvielas, bet visa polimēra ķēde. Masas kustību šajos savienojumos spēj aizkavēt pārāk liela virsmas brīvā enerģija un stiklošanas temperatūra, kas padara materiālu viskozu. Spēks, kas darbojas pretī masas kustībai, padara virsmas reljefa veidošanos mazāk efektīvu, tomēr lielākā daļa funkcionālo polimēru uzrāda labus rezultātus, kas padara šos materiālus par perspektīviem praktiskai izmantošanai.

7.1. Funkcionālu polimēru un mazmolekulāro organisko stiklu daudzveidība

Šajā darbā lielākais uzsvars tika likts uz funkcionālo polimēru pētīšanu, jo tie virsmas reljefa režģu veidošanās efektivitātes ziņā šī darba ietvaros uzrāda vislabākos rezultātus un ir visdaudzsološākie materiāli praktiskajam pielietojumam.

Pētīti tika gan komerciāli pieejamie materiāli Poli(Disperse Red 1 – metakrilāts) un Poli(Disperse Red 13 – metakrilāts), gan RTU sintezēti materiāli – KRJ-8, IWK-2D, IWK-2M, B8, gan LU CFI Optiskā ieraksta laboratorijā sintezēti materiāli – G-DR266 un G-DR266. Tāpat tika pētīti patstāvīgi sintezēti materiāli LU CFI Optiskā ieraksta laboratorijā – azoepoksīdu plēves.

Virsmas reljefa režģa veidošanās mehānisms šajos materiālos ir vienādi, tāpēc arī novērotās atkarības no hologrāfiskā ieraksta parametriem ir līdzīgas, bet ar atšķirīgu efektivitāti, ko nosaka materiāla struktūra.

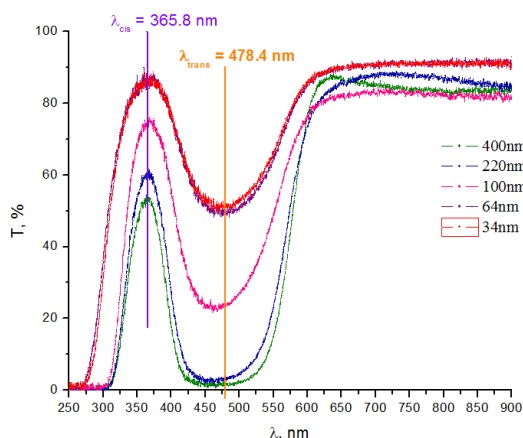
7.2. Caurleidības spektru analīze

Funkcionālā polimēra P(DR1-MA) caurlaidības spektrā (att. 7.2.1.) ir skaidri redzamas DR1 *cis* un *trans* izomēru absorbcijas joslas, kas šajā savienojumā atbilstoši ir $\lambda_{cis} = 365.8$ nm un $\lambda_{trans} = 478.4$ nm. Atkarībā no vides un apkārtējiem savienojumiem DR1 *trans* un *cis* izomēru absorbcijas joslas var pārbīdīties uz vienu

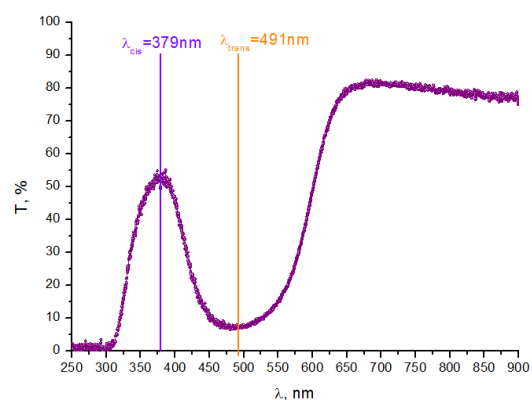
vai otru pusi. Pamatstāvoklī jeb neierosinātā stāvoklī savienojumā pārsvarā ir trans izomēri, tāpēc absorbcija ir novērojama λ_{trans} apgabalā. Paraugiem ar biezumu $d > 220$ nm gaisma diapazonā $\lambda \approx 400 - 550$ nm praktiski neiet cauri, tomēr pēc gaismošanas ar piemērotu viļņa garumu trans izomēri pāriet cis izomēros un novērojama balināšanās trans izomēra absorbcijas apgabalā [95-97].

Attēlā 7.2.2. attēlots P(DR13-MA) caurlaidības spektrs, kas pēc rakstura ir līdzīgs P(DR1-MA) caurlaidības spektram, tikai *cis* un *trans* joslām ir sarkana nobīde attiecībā pret P(DR1-MA), kas arī izpaužas krāsojumā – P(DR1-MA) ir oranžā krāsā, bet P(DR13-MA) – tumši rozā.

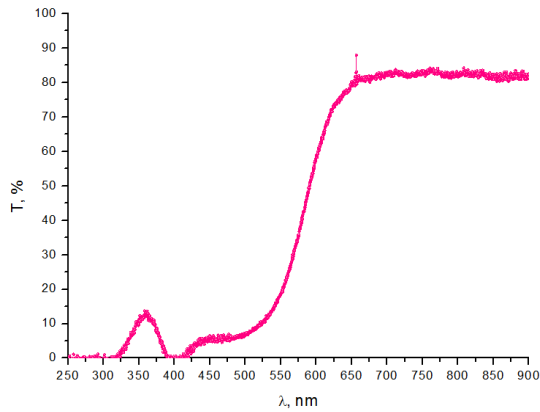
Attēlos 7.2.3. un 7.2.4. ir attēloti polimēru G-DR342 un G-DR266 caurlaidības spektri. Fotohromā grupa abiem polimēriem ir DR1, bet G-DR342 azomolekulu koncentrācija ir lielāka, tāpēc arī šim polimēram ir novērojama stiprāka absorbcija. *Cis* izomēra absorbcijas joslai G-DR342 polimēram ir zila nobīde salīdzinājumā ar G-DR266, kas radās dažādas apkārtējās vides dēļ. Abiem polimēriem ir liela absorbcija pie pētīšanā izmantotiem viļņa garumiem $\lambda = 375$ nm, $\lambda = 448$ nm, $\lambda = 532$ nm, bet maza absorbcija pie viļņa garuma $\lambda = 632.8$ nm, kas tika izmantots nolāsīšanā, līdz ar to nolasošais viļņa garums neizraisīja fotoinducētās izmaiņas materiālā un neietekmēja rezultātus.



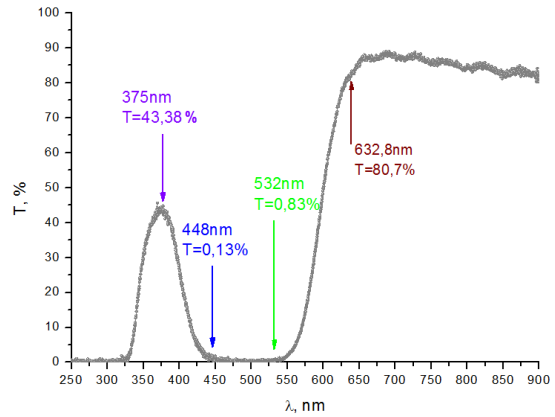
Att. 7.2.1. Poli(Disperse Red 1 – metakrilāta) dažādu biezumu kārtiņu caurlaidības spektri.



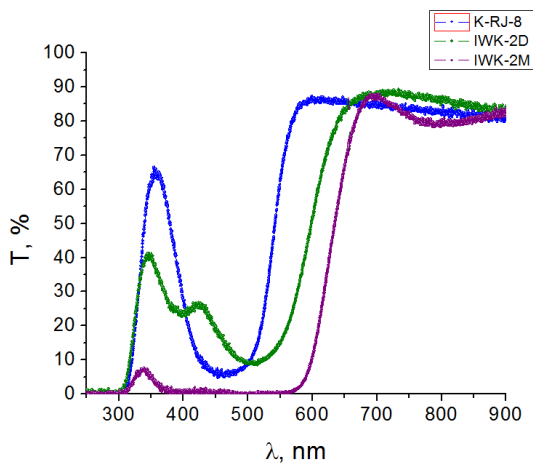
Att. 7.2.2. Poli(Disperse Red 13 – metakrilāta) caurlaidības spektrs.



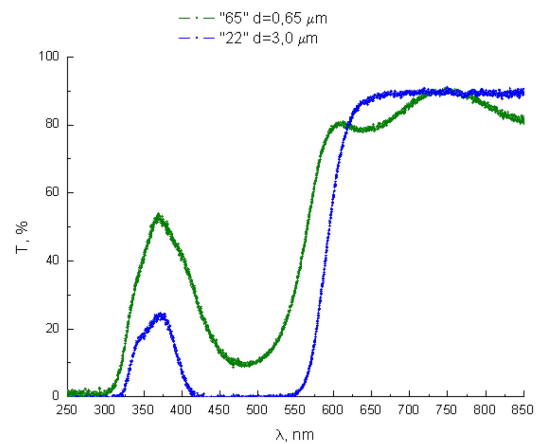
Att. 7.2.3. G-DR342 caurlaidības spektrs.



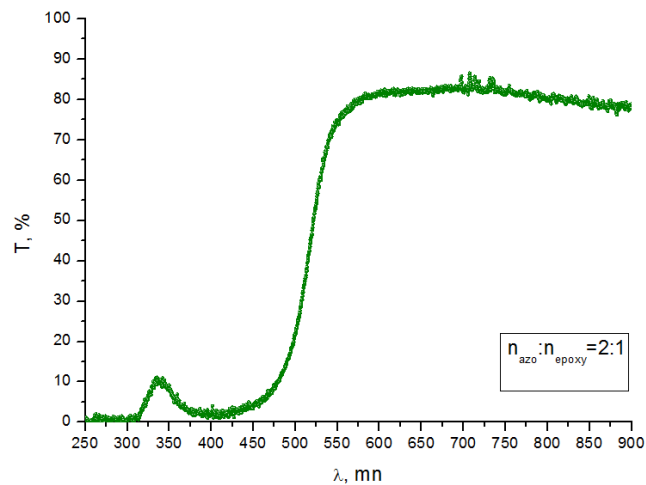
Att. 7.2.4. G-DR266 caurlaidības spektrs.



Att. 7.2.5. K-RJ-8, IWK-2D un IWK-2M caurlaidības spektri.



Att. 7.2.6. Dažāda biezuma B8 caurlaidības spektri.



Att. 7.2.7. AAB-BADGE caurlaidības spektrs. Molārās koncentrācijas attiecība: $c_{\text{azo}}:c_{\text{epoxy}}=2:1$.

Pētīto mazmolekulāro organisko stiklu caurlaidības spektri, kas ir mērīti ar att. 5.3.1. redzamo iekārtu, ir redzami attēlos 7.2.5. un 7.2.6. K-RJ-8 un B8 trans izomēra absorbcijas josla atrodas $\lambda = 450 - 500$ nm apgabalā, bet cis izomēra – $\lambda = 350 - 400$ nm apgabalā. IWK-2D un IWK-2M spektri ir līdzīgi, bet IWK-2M ir

novērojama stiprāka absorbcija redzamajā daļā. Hologrāfiskam ierakstam tika izmantoti viļņa garumi $\lambda = 405$ nm un $\lambda = 532$ nm, pie kuriem plēvēm ir pietiekami liela absorbcija, lai tajos varētu tik ierosinātas foto-inducētās izmaiņas materiāla struktūrā. Plānākiem paraugiem izmantotajos viļņa garumos ir mazāka absorbcija, tomēr tā ir pietiekama, lai paraugā varētu ierosināt fotoinducētās izmaiņas un novērot virsmas reljefa režģa veidošanos [94;99-100].

7.3. Hologrāfiskā ieraksta kinētika

Difrakcijas efektivitātes līknes sniedz visu informācijas par virsmas reljefa režģa veidošanos. Pēc līknēm var noteikt, kad režģis veidojas, kad sasniedz maksimumu un kad sākas režģa dzišana.

Attēlā 7.3.1. un 7.3.2. redzamas hologrāfiskā ieraksta līknes savienojumā Poly(Disperse Red 1 – metakrilātā). Apskatot attēlu 7.3.1. redzams, ka difrakcijas efektivitāte refleksijas režīmā un transmisijas režīmā atšķiras. Refleksijas režīmā difrakcijas efektivitāte ir atkarīga no gaismas atstarošanas koeficienta no parauga virsmas, tāpēc tās vērtības ir daudz zemākas kā transmisijas režīmā. Atstarošanas koeficients ir apmēram 10%. Tāpat refleksijas režīmā difrakcijas efektivitāte tiek mērīta ar īsāku – ierakstošā stara viļņa garumu $\lambda_1 = 532$ nm, transmisijas režīmā – ar $\lambda_2 = 660$ nm, bet difrakcijas efektivitātei pie kāda konkrēta viļņa garuma ir apgriezta atkarība no viļņa garuma saskaņā ar Kogelnika formulu sinusoidāliem režģiem [102]:

$$\eta = \sin^2\left(\frac{\pi\Delta n d}{\lambda \cos \varphi}\right), \quad (7.3.1.)$$

kur:

η – difrakcijas efektivitāte;

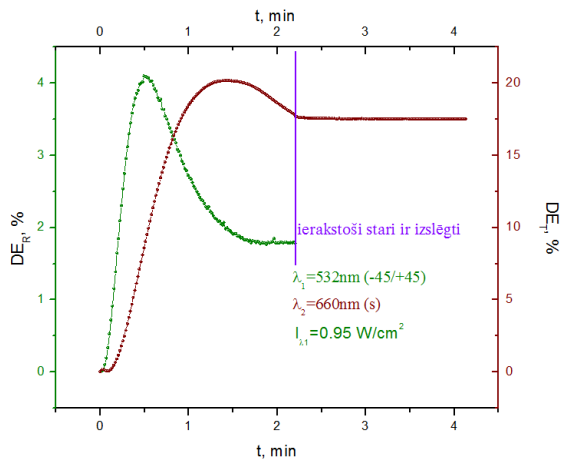
Δn – gaismas laušanas koeficienta modulācija pie pētāmā gaismas viļņa garuma;

d – parauga biezums (transmisijas režīmā)/režģa dziļums(refleksijas režīmā);

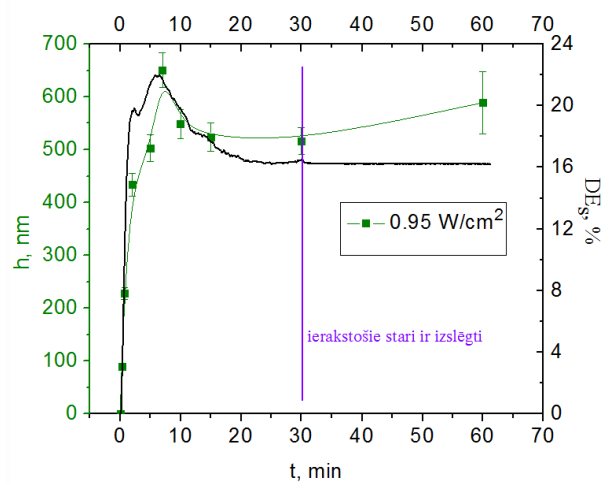
λ – gaismas viļņa garums, ar kādu tiek nolasīta difrakcijas efektivitāte

φ – leņķis starp režģa vektoru un staru.

Atšķiras maksimums novietojums refleksijas un transmisijas režīmā: refleksijas režīmā maksimums tiek sasniegts, kad režģa dziļums ir tuvs pusviļņa garumam jeb $\lambda/2 = 250 \text{ nm}$, saskaņā ar 7.3.1. formulu. Tālāks difrakcijas efektivitātes kritums neliecina, ka režģis dzēšas – pretēji, režģis turpina veidoties, bet saskaņā ar *sin* funkciju formulā 7.3.1. difrakcijas efektivitāte samazinās. Transmisijas režīmā maksimums pie izvēlētajā nolasošā viļņa garuma tiek sasniegts tad, kad ir izveidojies režģis ar maksimālu dziļumu pie dotiem ieraksta apstākļiem. Difrakcijas efektivitātes līkne atbilst Kogelnika formulai (7.3.1.) Tālāk novērojams difrakcijas efektivitātes kritums transmisijas režīmā, atbilstošs režģa dziļums nedaudz samazinās, bet samazinājums notiek kļūdas robežās. Par to liecina atomspēka mikroskopa dati (att. 7.3.2.) [80;98;103-104].

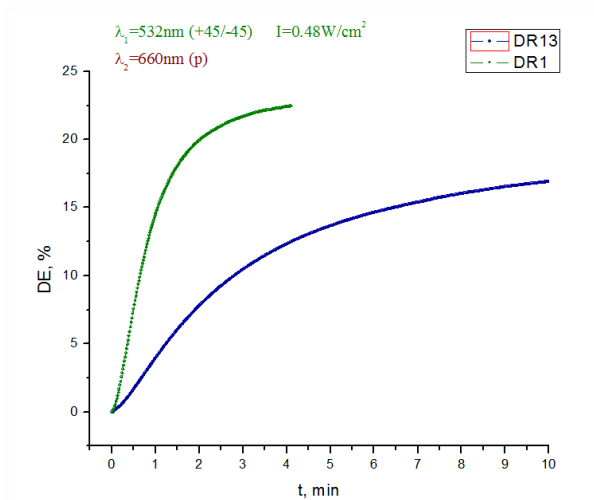


Att. 7.3.1. Difrakcijas efektivitātes līknes refleksijas (zaļā līkne) un transmisijas režīmā (sarkanā līkne), parauga biezums $d = 250 \text{ nm}$, paraugs: Poly(DR1-MA).

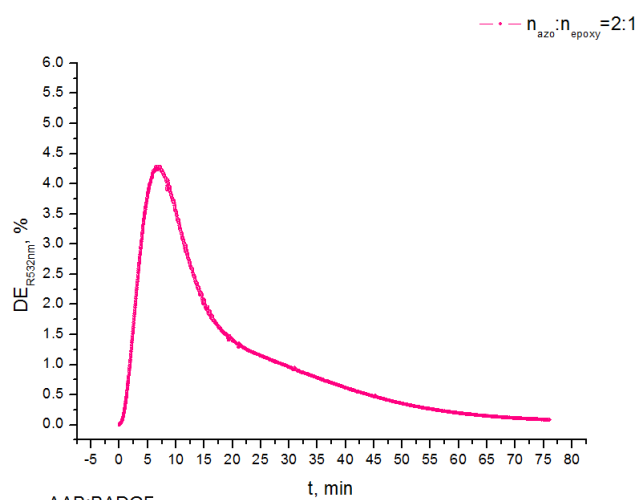


Att. 7.3.2. Difrakcijas efektivitātes līkne transmisijas režīmā un atbilstošs virsmas reljefa režģa augstums h ; parauga biezums $d = 500 \text{ nm}$, paraugs: Poly(DR1-MA).

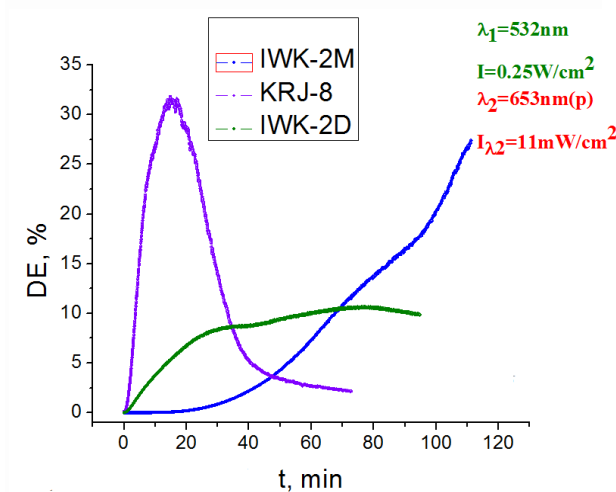
Ar otro viļņa garumu $\lambda_2 = 660 \text{ nm}$ var pētīt, kas notiek ar režģi pēc ierakstošo staru izslēgšanas. Attēlos 7.3.1 un 7.3.2 ir redzams, ka difrakcijas efektivitāte pēc ierakstošo staru izslēgšanas nemainās, no kā var secināt, ka ieraksts laikā ir izveidojies paliekošs virsmas reljefa režģis, bet difrakcijas efektivitāti veido virsmas reljefa režģis. Ja tilpumā veidojas polarizācijas režģis, tad tas ir ļoti neefektīvs un ieguldījumu difrakcijas efektivitātes vērtībā nedod [80; 98].



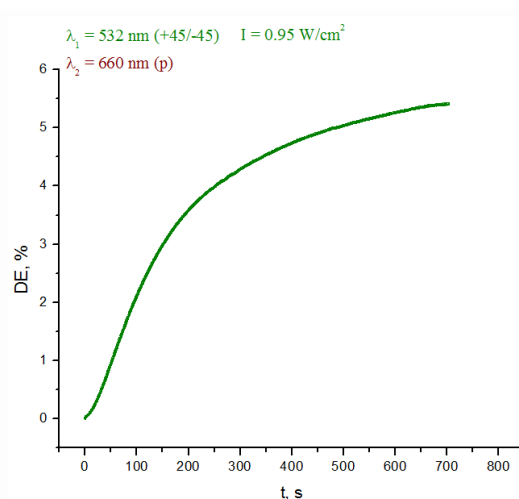
Att. 7.3.3. Hologrāfiskais ieraksts Poli (Disperse Red 13-metakrilāta) un Poli (Disperse Red 1-metakrilāta) plēvēs pie vienādiem ieraksta apstākļiem, nolasīšana ar nolasošo viļņa garumu $\lambda = 660 \text{ nm}$ transmisijas režīmā.



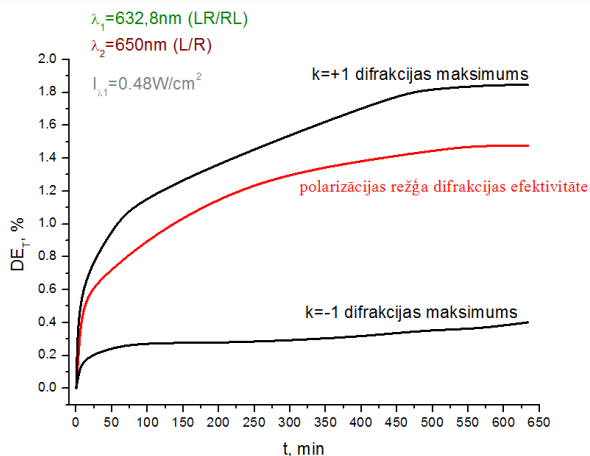
Att. 7.3.4. Hologrāfiskais ieraksts AAB:BADGE plēvē ar $I = 0.90 \text{ W/cm}^2$. Nolasīšana ar ierakstošo viļņa garumu refleksijas režīmā.



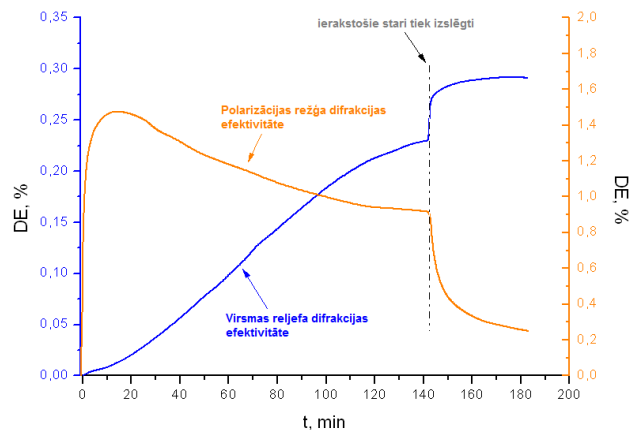
Att. 7.3.5. Hologrāfiskais ieraksts organiskajos mazmolekulārajos stiklos IWK-2M, KRJ-8 un IWK-2D pie vienādiem ieraksta apstākļiem; nolasīts ar ierakstošo viļņa garumu transmisijas režīmā.



Att. 7.3.6. Hologrāfiskais ieraksts B8 plēvē: $I = 0.95 \text{ W/cm}^2$, nolasīšana ar nolasošo staru refleksijas režīmā.



Att. 7.3.7. Hologrāfiskais ieraksts D-GL266 plēvē: $I = 0.96 \text{ W/cm}^2$, $\lambda_1 = 532 \text{ nm}$ (R-L), $\lambda_2 = 650 \text{ nm}$, $I_{\lambda_2} = 0.1 \text{ mW}$ nolasīšana ar nolasošo staru transmisijas režīmā un ar ierakstošo staru refleksijas režīmā.



Att. 7.3.8. Hologrāfiskais ieraksts D-GL266 plēvē: $I = 0.96 \text{ W/cm}^2$, $\lambda_1 = 532 \text{ nm}$ (R-L), $\lambda_2 = 650 \text{ nm}$, $I_{\lambda_2} = 0.1 \text{ mW}$ nolasīšana ar ierakstošo staru refleksijas režīmā un aprēķinātā difrakcijas efektivitāte polarizācijas režģim.

Poli (Disperse Red 13 – metakrilāts) uzbūves ziņā ir līdzīgs Poli (Disperse Red 1 – metakrilātam). Atšķirība ķīmiskajā struktūrā novērojama azokrāsvielas benzola gredzenā – orto pozīcijā parādās –Cl aizvietotājs, kas samazina elektronu blīvumu azo grupā [105]. Tādēļ DR13 kustības spēja samazinās uz virsmas reljefa režģa veidošanās procesā ir lēnāks (att.7.3.6.), kas apstiprinās arī eksperimentāli.

Virsmas reljefa režģa veidošanās kopumā ir līdzīga Poli (Disperse Red 1 – metakrilātā) novērotiem procesiem, raksturlīknes ir vienāda rakstura, bet Poli (Disperse Red 13 – metakrilātam) ir nepieciešama lielāka ekspozīcija režģa veidošanai, iegūtais režģa dziļums ir mazāks kā Poli (Disperse Red 1 – metakrilāta) plēvēs, arī difrakcijas efektivitātes vērtības ir zemākas, tāpēc detalizētāki pētījumi šajā materiālā neturpinājās (att. 7.3.3).

Hologrāfiskais ieraksts AAB:BADGE plēvēs tika pētīts refleksijas režīmā (att.7.3.4), jo tilpuma režģa veidošanās šajā materiālā palika otrajā plānā un nebija pētījuma objekts. Difrakcijas efektivitāte, līdzīgi kā P(DR1-MA) plēvēs, sasniedzot maksimumu norāda uz virsmas reljefa režģa izveidošanos ar dziļumu tuvu $\lambda_1/2 = 250 \text{ nm}$, ko apliecina AFM dati. Tālākā DE krišana apzīmē režģa turpmāko veidošanos līdz tika sasniegts maksimāls režģa dziļums h_{max} , kas šajā materiālā sasniedz $\approx 500 \text{ nm}$ pie plēves biezuma $d = 500 \text{ nm}$.

Mazmolekulāros organiskos stiklos hologrāfiskā ieraksta līknes ir līdzīgas, bet režģa veidošanās noris ar dažādiem ātrumiem (att.7.3.5.). Vislabākos rezultātus uzrāda KRJ-8 plēves, kuras jutības ziņā ir visefektīvākais šajā darbā pētītais materiāls. Maksimālais režģa dziļums, kuru var iegūt KRJ-8 plēvēs ir maksimāli novērots dziļums pie hologrāfiskā ieraksta: $h_{max}=0.75\lambda$, kas pie perioda $\lambda = 1 \mu\text{m}$ ir $h_{max} = 750 \text{ nm}$ (pēc AFM datiem). Ieraksta kinētika atbilst Kogelnika formulai (7.3.1.). IWK-2M un IWK-2D režģa veidošanās režģa dziļuma ziņā arī ir efektīva un dziļuma ziņā sasniedz $h_{max} \approx 600 \text{ nm}$ (pēc AFM datiem), tomēr ieraksta veikšanai ir nepieciešamas lielas ekspozīcijas un ilgs laiks, jo šīs plēves ir cietākas par KRJ-8 plēvi un to stiklošanas temperatūra ir augstāka. Materiālā pastāv lielāki sprauguma spēki un virsmas reljefa režģa veidošanai nepieciešama lielāka enerģija [93].

Nedaudz atšķirīga uzbūve ir mazmolekulāram organiskam stiklam B8. Tā azosaites ir noekranētas ar benzola gredzeniem, tomēr tas tik un tā efektivitātes ziņā nepārspēj KRJ-8. maksimāli iegūstams virsmas reljefa režģa dziļums ir $h_{max} \approx 400 \text{ nm}$ [45].

D-GL266 un D-GL342 funkcionālos polimēros bez virsmas reljefa veidojās efektīvs tilpuma polarizācijas režģis, tāpēc hologrāfisks ieraksts tajā tika veikts ar RL polarizētiem stariem, izmantojot ieraksta shēmu, kas ir attēlota 5.1.1.e. attēlā, papildus mērot difrakcijas efektivitāti ar ierakstošo staru refleksijas režīmā. Ja, veicot hologrāfisko ierakstu ar pretēji cirkulāri polarizētiem stariem, veidojas virsmas reljefa režģis un tilpuma polarizācijas režģis, transmisijas režīmā nolasošam cirkulāri (R vai L) polarizētam staram veidojas divi difrakcijas maksimumi – $+1$ un -1 . Difrakcija no virsmas reljefa režģa uz abiem maksimumiem notiek vienādi, līdz ar to virsmas reljefa režģa ieguldījums difrakcijas efektivitātē uz abām pusēm ir vienāds. Turpretī tilpuma polarizācijas režģis veido tikai vienu difrakcijas maksimumu – $+1$. kārtas [106-107]. Atņemot no $+1$. difrakcijas kārtas intensitātes -1 . difrakcijas kārtas intensitāti, iegūstam polarizācijas režģa difrakcijas efektivitāti (att. 7.3.7 un att. 7.3.8). Ja nolasošam staram maina polarizāciju no R uz L , manās difrakcijas kārtu novietojums – ja iepriekš polarizācijas režģis difragēja $+1$. kārtā, tad tagad difrakcija būs novērojama -1 . kārtā ar tādu pašu efektivitāti [82;90;108].

7.4. Polarizācijas ietekme

Lai raksturotu virsmas reljefa režģa veidošanās ātrumu, tiek ieviests lielums $tg\alpha$ (att. 7.4.1.). Tas ir tangenss leņķim, kuru veido difrakcijas efektivitātes līkne lineārajā daļā un x ass – laika vai ekspozīcijas ass [88]. $Tg\alpha$ raksturo difrakcijas efektivitātes pieaugumu laika momentā vai pēc saņemtas ekspozīcijas.

Tabulā 7.4.1. ir attēlots elektriskā lauka virziens xy plaknē dažādām ieraksta polarizācijām. Polarizācijas vektora virziens ir attēlots attiecībā pret režģa līnijām. SS , pp , RR un $+45/+45$ polarizācijas gadījumā uz virsmas pastāv intensitātes modulācija uz virsmas, bet nav polarizācijas modulācijas. Visur elektriskais lauks svārstās vienādi attiecībā pret režģa līnijām. Ps , RL un $+45/-45$ polarizācijas gadījumā uz virsmas pastāv polarizācijas sadalījums, bet nav intensitātes sadalījuma, un elektriskais lauks attiecībā pret režģa līnijām svārstās mainīgā virzienā [32;45;88;109-110].

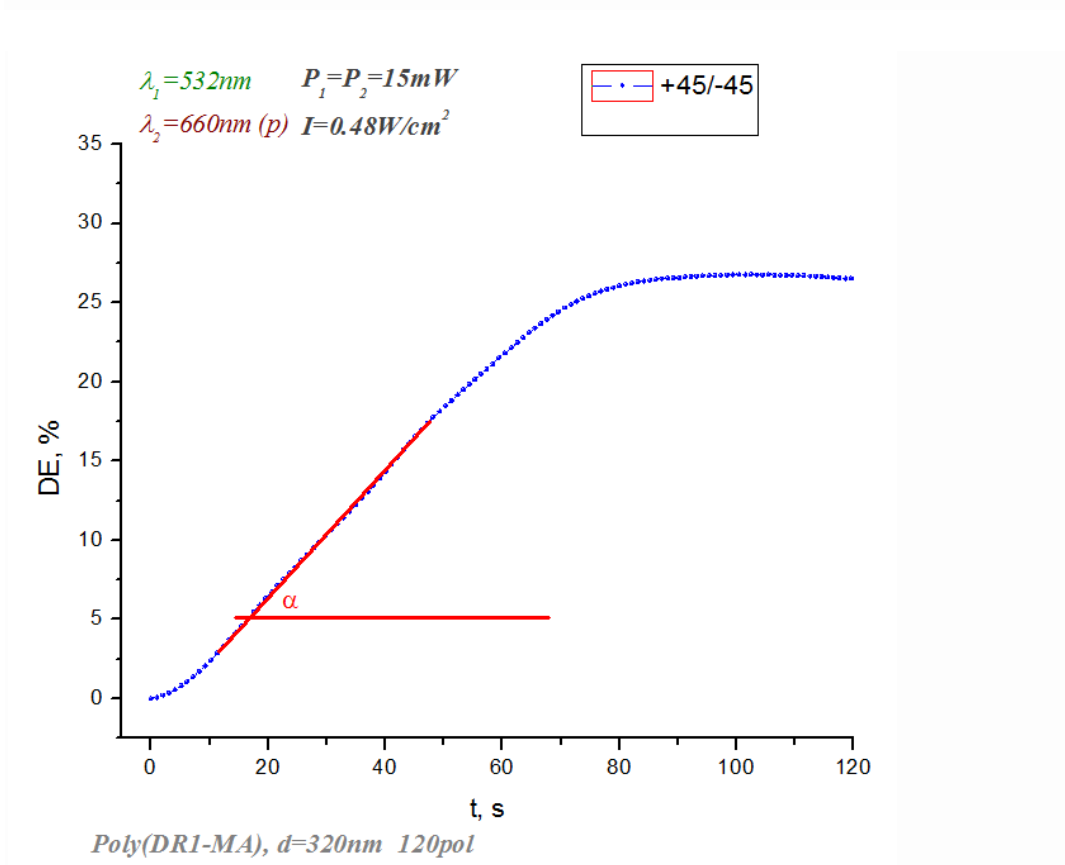
Hologrāfiskā ieraksta laikā ierakstošo staru dažāda intensitātes un polarizācijas modulācija uz virsmas veido virsmas reljefa režģi ar dažādu efektivitāti, bet citas polarizācijas kombinācijas neveido virsmas reljefu, bet efektīvi veido tilpuma režģi. Iznākums ir atkarīgs no materiāla-gaismas mijiedarbības.

Polarizācijas ietekme uz virsmas reljefa veidošanos funkcionālā polimērā poli(Disperse Red 1 – metakrilāts) ir parādīta attēlā 7.4.2., organiskos mazmolekulāros stiklos IWK-2D, IWK-2M, KRJ-8 – attēlā 5.4.3 un mazmolekulārā organiskā stiklā B8 – tabulā 7.4.2.

Visos pētītos funkcionālos polimēros polarizācijas ietekmes raksturs ir vienāds – vislabākais ieraksts tiek iegūts ar $+45/-45$ un RL/LR polarizācijām, nedaudz sliktākus rezultātus dod pp polarizācija. RR/LL un $+45/+45$ virsmas reljefa režģa veidošanās tika novērota, bet tā nav efektīva. Intensitātes modulācija izmantojot ierakstošos starus ar polarizāciju ss un ps virsmas reljefa režģi praktiski neveido; tā augstums nepārsniedz $h = 5$ nm.

Tika novērots, ka visefektīvākā virsmas reljefa režģis veidošanās notiek, izmantojot polarizācijas modulāciju, kas veidojas ar RL/LR un $+45/-45$ polarizētiem ierakstošiem stariem. Šajā materiālā kalniņš režģī veidojas „s” apgaismotajā apgabalā, kas atbilst x koordinātai „0” tabulā 7.4.1. Pa malām ir „p” polarizācija, kur

difrakcijas režģī veidojas bedre ($\pm\Lambda/2$). Līdz ar to abas polarizācijas s un p darbojas vienā virzienā un masas pārbīde ir ļoti efektīva.



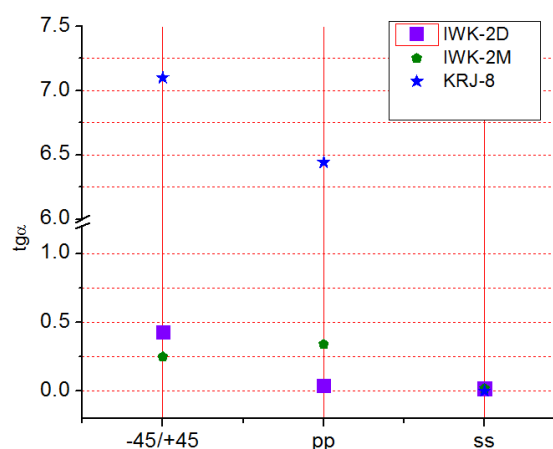
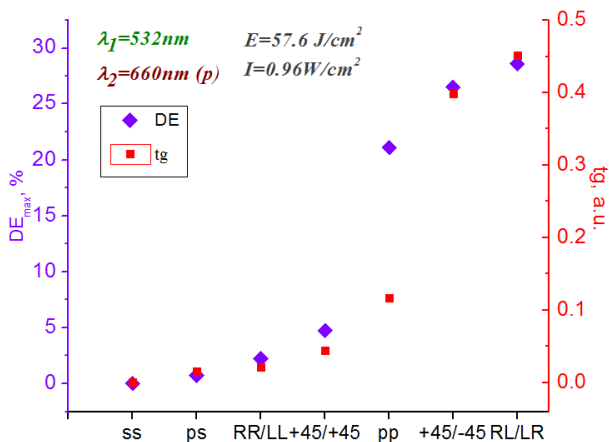
Att. 7.4.1. Virsmas reljefa veidošanās ātruma raksturojošs lielums $\text{tg}\alpha$.

Tabula 7.4.1. Elektriskais lauks xy plaknē dažādām ieraksta polarizācijām [88].

		Elektriskais lauks xy plaknē:					Interferences ainas kontrasts
Ieraksta polarizācija \ x:		$+\pi$ $+\Lambda/2$	$+\pi/2$ $+\Lambda/4$	0 0	$-\pi/2$ $-\Lambda/4$	$-\pi$ $-\Lambda/2$	
ss		•	↕	↕↕	↕	•	1
ps		↗	↻	↗↗	↻	↗	0
RR		↻	↻	↻↻	↻	↻	0.99
+45/+45		•	↗	↗↗	↗	•	0.99
pp		•	↔	↔↔	↔	•	0.98
RL		↔	↗	↗↕	↗	↔	0.01
+45/-45		↔	↻	↗↕	↻	↔	0

Tabula 7.4.2. Ierakstošu staru polarizācijas ietekme uz režģa parametriem B8 plēvēs.

Polarizācija	h, nm	tg α , a.u.	DE, %
ss	0	0	0
ps	6	0	0
RR/LL	73	0.09	1.1
+45/+45	132	0.25	3.0
pp	306	0.79	10.3
RL	312	1.33	10.3
+45/-45	373	1.26	10.3



Att. 7.4.2. Virsmas reljefa veidošanās ātrums tga un maksimālā difrakcijas efektivitāte poli(Disperse Red 1 – metakrilātā) pie dažādām ieraksta polarizācijām.

Att. 7.4.3. Ierakstošo staru polarizācijas ietekme uz virsmas reljefa veidošanās ātrumu KRJ-8, IWK-2D, IWK-2M plēvēs.

PP polarizācijas gadījumā pastāv intensitātes sadalījums, bet elektriskais lauks svārstās perpendikulāri režģa līnijām, kas ļauj masu pārbīdīt uz neapgaismotu apgabalu, taču virsmas reljefa veidošanās ir mazāk efektīva kā iepriekšējā reizē.

RR/LL un +45/+45 neveido vērā ņemamus virsmas reljefa režģus, jo elektriskā lauka svārstības ir vērstas leņķī attiecībā pret režģa līnijām un masas transports nav efektīvs.

Ss polarizācija virsmas reljefu praktiski neveido, tā augstums nepārsniedz dažus nanometrus (<5 nm). Elektriskais lauks svārstās paralēli režģa līnijām un masas kustība nenotiek starp apgaismotiem un neapgaismotiem apgabaliem.

Kaut arī virsmas reljefa režģa veidošanās ātrums ar pretēji cirkulāru polarizāciju RL/LR ir vislielākais, tomēr turpmākiem pētījumiem tika izmantots -45/+45, jo

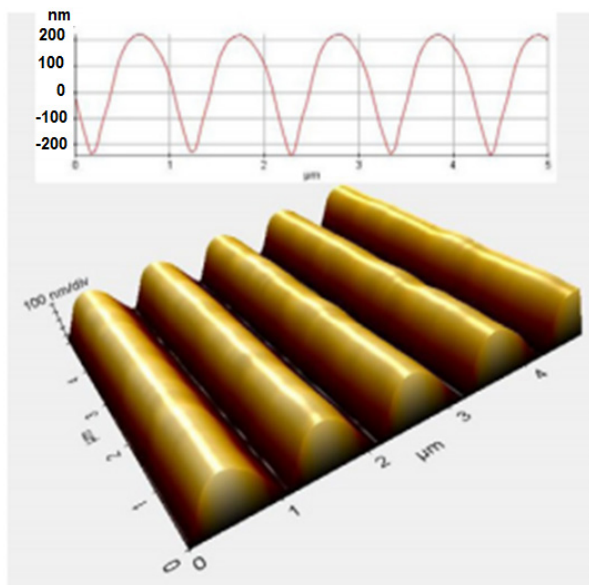
RL/RL polarizāciju ir tehniski grūtāk iegūt, un mērījumos būtu jāietver polarizācijas novirzes kļūda, kas katru reizi varētu būt atšķirīga. *+45/-45* polarizāciju iestādīt var ļoti precīzi, tāpēc, ņemot vērā, ka efektivitātes ziņā šāds polarizācijas sadalījums neatpaliek, pētījumiem tika izmantoti *+45/-45* polarizēti ierakstoši stari.

KRJ-8, IWK-2D, IWK-2M plēvēs ierakstošo staru polarizācijas ietekme uz virsmas reljefa veidošanās ātrumu ir redzama attēlā 7.4.3. Zīmīgi, ka KRJ-8 plēvē režģis veidojas 18 reizes ātrāk kā IWK-2D un 29 reizes ātrāk kā IWK-2W plēvēs, izmantojot *-45/+45* polarizētus ierakstošus starus. Virsmas reljefa režģa profils, kas ir iegūts ar atomspēka mikroskopu ir parādīts attēlā 7.4.5.

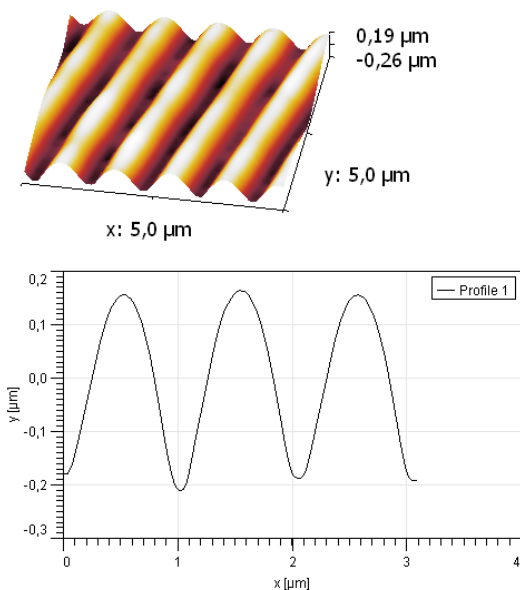
Mazmolekulārais organiskais stikls B8 rāda tādu pašu polarizējas atkarību, kā iepriekš apskatīti materiāli, jo virsmas reljefa režģa veidošanās mehānisms, kas tiks apskatīts 8. nodaļā, visos šajos materiālos ir vienāds.

No šajā darbā apskatītiem materiāliem virsmas reljefa režģis visātrāk un efektīvāk veidojas KRJ-8 plēvēs, ierakstam nepieciešama arī vismazākā ekspozīcijas DE maksimuma sasniegšanai (ieraksta dziļums $h = 200 - 250 \text{ nm}$) – $E = 60 \text{ J/cm}^2$. To nodrošina KRJ-8 struktūra: pirmkārt KRJ-8 stiklošanas temperatūra ir pietiekami zema ($T_g = 107^\circ \text{ C}$), lai materiāls būtu mīksts un viskozitātes ietekme nekavētu režģa formēšanos; materiālā nav garas polimēra ķēdes, kas traucē masas transportu un samazina virsmas reljefa režģa veidošanās efektivitāti; molekula ir ekranēta ar benzola gredzeniem, kas palielina tās kustības spējas [45].

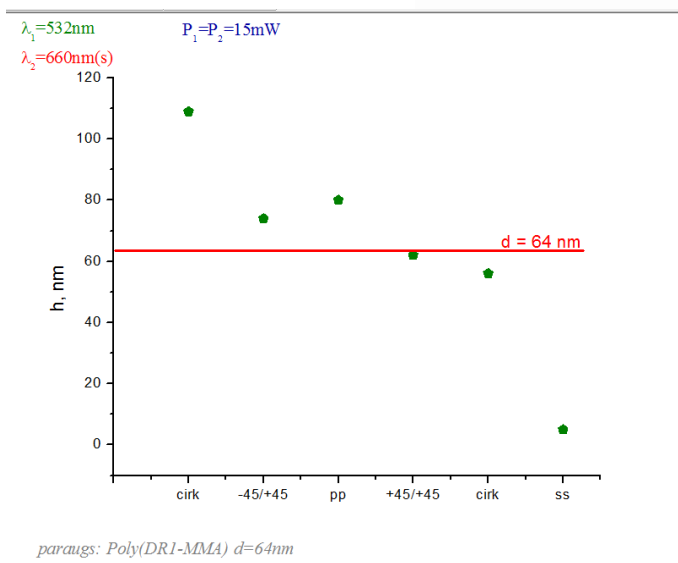
Līdzīga polarizācijas ietekme ir novērojama arī B8 mazmolekulārajā organiskajā stiklā (tab. 7.4.2.). Ar *RL* un *+45/-45* polarizācijām režģa veidošanās ir visefektīvākā; virsmas reljefa režģa profils, kas ir iegūts ar AFM ir redzams attēlā 7.4.5. Pp polarizēti stari labi veido virsmas reljefa režģi un režģa dziļuma ziņā neatpaliek no *RL*, bet režģa veidošanai ir nepieciešama lielāka ekspozīcija, par ko liecina mazāks režģa veidošanās ātrums tg. Maksimālā difrakcijas efektivitāte ar visām trim polarizācijām – *pp*, *RL* un *+45/-45*, sastāda 10.3%, bet turpmākais difrakcijas efektivitātes kritums atbilst turpmākai režģa veidošanai, saskaņā ar formulu 7.1.3. *RR/LL* un *+45/+45* virsmas reljefu veido, bet tā efektivitāte ir zema, salīdzinājumā ar *pp*, *RL* un *+45/-45* polarizācijām. *Ss* un *ps* polarizēti stari virsmas reljefa režģi praktiski neveido [32;111-113].



Att. 7.4.4. Virsmas reljefa režģa, kas ir iegūts KRJ-8 plēvē ar $\lambda = 532\text{nm}$, +45/-45 polarizāciju, ekspozīcija $E \approx 100 \text{ J/cm}^2$ AFM attēls.



Att. 7.4.5. Virsmas reljefa režģa, kas ir iegūts B8 plēvē ar $\lambda = 532\text{nm}$, +45/-45 polarizāciju, ieraksta intensitāte $I = 1.0 \text{ W/cm}^2$ AFM attēls, plēves biezums $d = 0.65 \mu\text{m}$.



Att. 7.4.6. Virsmas reljefa dziļums pie dažādām ierakstošo staru polarizācijas kombinācijām; paraugs poli(disperse red1 –metakrilāts); biezums $d = 64 \text{ nm}$. Sarkanā līnija apzīmē parauga biezumu.

Režģa raksturlielums ir arī iegūtā virsmas reljefa dziļums (att. 7.4.6.). Eksperimenti tika veikti uz Poli(Disperse Red 1 – metakrilāts) 64 nm bieza parauga vienādos apstākļos, izmantojot dažādas ekspozīcijas. Parauga biezums varēja mainīties $\pm 5 \text{ nm}$

robežās, kas arī ievieš atbilstošu kļūdu mērījumos. Vislielākais režģa dziļums ir iegūts ar *RL/LR* (cirk) polarizāciju, kurai raksturīgs arī vislielākais režģa veidošanas ātrums. *Pp* un *-45/+45* veido apmēram viena dziļuma režģi, bet *pp* polarizācijai ir nepieciešama lielāka ekspozīcija, jo tās režģa veidošanas ātrums ir mazāks. Vienā virzienā cirkulāra polarizācija *RR/LL* (cirk) un vienā virzienā lineāra polarizācija, kas ir vērsta 45 grādu leņķī attiecībā pret režģa līnijām *+45/+45* veido režģi ar dziļumu, kas ir vienāds ar parauga biezuma dziļumu, bet *ss* polarizācija režģi praktiski neveido – tā dziļums nepārsniedz 5 nm.

Šie režģa dziļumi un attiecība pret parauga biezuma ir spēkā tikai konkrēti apskatītam paraugam ar biezumu $d = 64$ nm. Režģa dziļums, kuru var iegūt plēvē, tāpat ir atkarīga no paša parauga biezuma.

Līdzīga virsmas reljefa režģa dziļuma atkarība no ierakstošo staru polarizācijas ir novērojama arī B8 plēvē (tab. 7.4.2.). Šī atkarība saglabājas arī visos citos pētītos funkcionālos polimēros, tajā skaitā azoepoksīdos, kur maksimālais režģa dziļums pie *+45/-45* polarizētiem stariem sastādīja $h = 500$ nm.

Polarizācijas ietekme G-DR266 un G-DR266 plēvēs ir tāda pati kā pārējos funkcionālos polimēros, tomēr paralēli virsmas reljefam veidojas spēcīgs polarizācijas režģis tilpumā, tāpēc difrakcijas efektivitātes līknes un līdz ar to režģa veidošanās ātrumu stipri ietekmē polarizācijas režģa veidošanās. Tomēr labāki rezultāti tika iegūti ar pretēji cirkulāri vai lineāri polarizētiem stariem – *RL/LR* vai *+45/-45*; maksimālais režģa dziļums sastādīja $h \approx 150$ nm. *Ss* polarizēti stari virsmas reljefa režģi neveidoja.

7.5. Parauga biezuma ietekme

Virsmas reljefa veidošanās ātrumam tga ir eksponenciāla atkarība no parauga biezuma ar varbūtību 0,99575 ($R^2=0.99575$ – Origin programmas aprēķins) (att. 7.5.1) Poli(Disperse Red 1-metakrilāta) plēvēs. Līkni aproksimē eksponente, kam ir pieskaitīta konstante: $tga(d) = -48.42624e^{-d/373.74193} + 42.15325$

Tabula 7.5.1. Fukcijas tga(d) parametri

Equation	$y = A1 * \exp(-x/t1) + y0$		
Adj. R-Square	0.99575		
		Value	Standard Error
tg	y0	42.15325	4.95015
tg	A1	-48.42624	4.21E+00
tg	t1	373.74193	7.34E+01

Plēves virsmas enerģija izsakās ar šādu formulu:

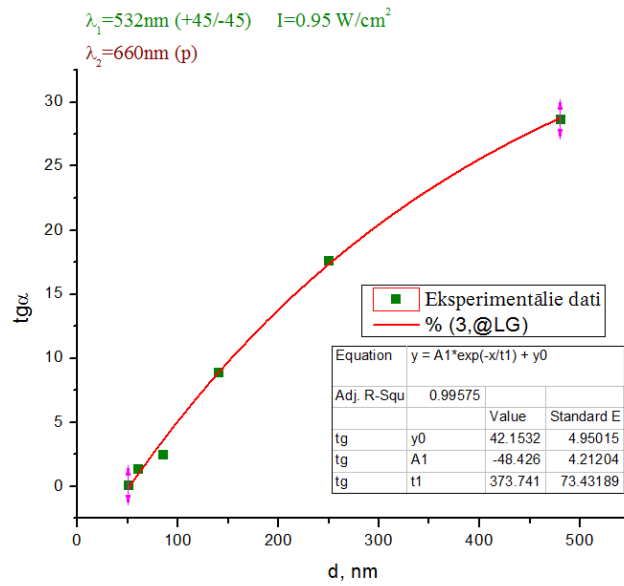
$$\varepsilon_v = \sigma S, \text{ kur} \quad (7.5.1)$$

σ – vides spraiguma koeficients;

S – virsmas laukums [114].

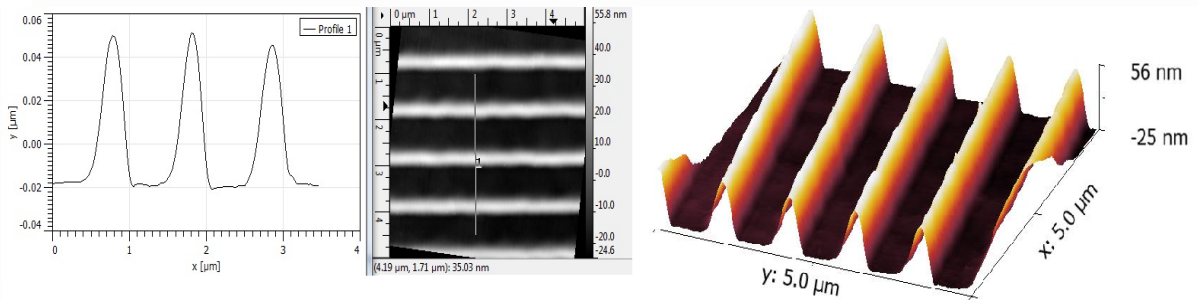
Veidojoties virsmas reljefa režģim, palielinās virsmas laukums, jo veidojas sinusoidāls režģis. Saskaņā ar formulu 7.5.1. pieaug arī plēves virsmas enerģija un ierakstam nepieciešams lielāks elektriskā lauka spēku veiktais darbs, lai virsmas reljefa režģis turpinātu veidoties. Funkcionālos polimēros virsmas reljefa režģa ieraksts var būt ļoti efektīvs, un režģa bedrēs materiāls pilnīgi var tikt attīrīts no stikla virsmas. AFM režģa profils šādam ierakstam ir parādīts attēlā 7.5.2. Šādā gadījumā ārējiem spēkiem jāpārvar ne tikai pieaugošā virsmas enerģija, bet arī ir jāatsedz stikla pamatne no materiāla; šim procesam pretī darbojas materiāla spraigums un materiāla – stikla mijiedarbība.

Virsmas reljefa veidošanās process ir tilpuma efekts (att. 7.5.5). Gaismai iespiežoties materiālā, sākas masas pārbīdes process. Jo dziļāk gaisma iespiežas materiālā, jo vairāk materiāls mijiedarbojas ar gaisu, un materiāls tiek spiests uz augšu, veidojot virsmas reljefu. Līdzīgi, kā saspiežot ar kādu šķidrumu papildītu caurulīti materiāls virzās uz augšu jeb caurules atvērumu, tāpat arī plēves materiāls virzās uz augšu, veidojot virsmas reljefa režģi. Ja plēves biezums ir lielāks par ierakstošās gaismas iespiešanas dziļumu, virsmas reljefa režģa veidošanās ātrumu biezuma palielināšana nemaina.

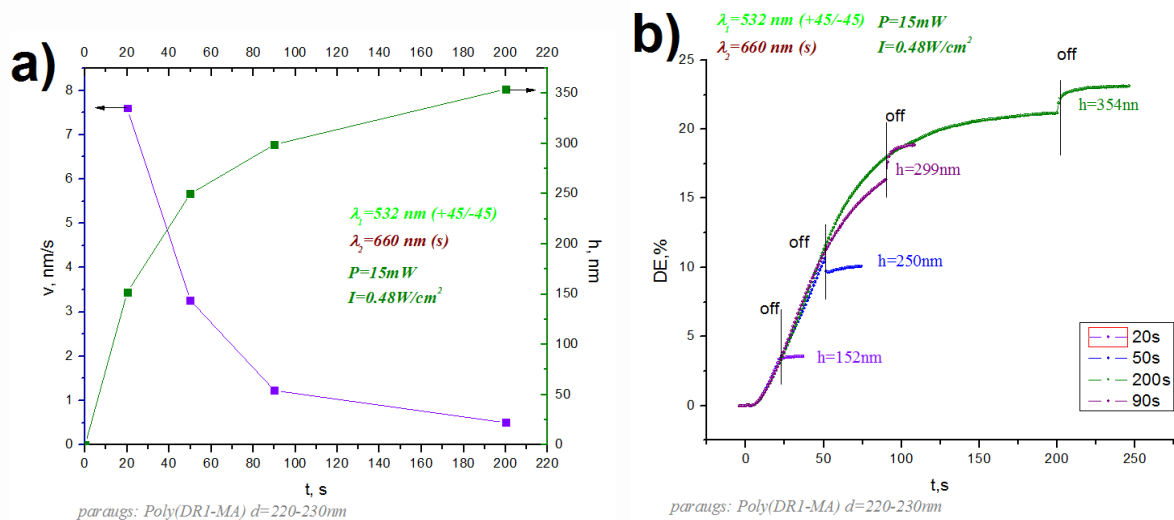


paraugs: Poly(DRI-MA)

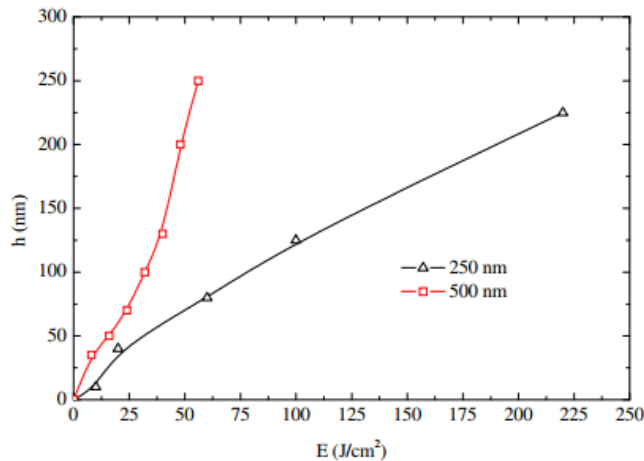
Att. 7.5.1. Virsmas reljefa veidošanās ātruma atkarība no parauga biezuma d .



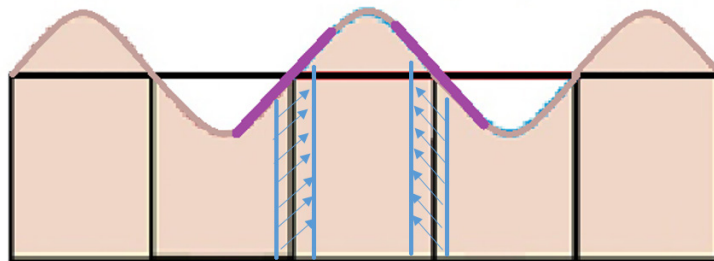
Att. 7.5.2. Virsmas reljefa profils ierakstam ar biezumu $d = 50\text{nm}$, $I = 0.7\text{ W/cm}^2$, $t = 30\text{ min}$.



Att. 7.5.3. Virsmas reljefa veidošanās ātrums (nm/s), atbilstošs dziļums h – a, ierakta DE – b līknes.



Att. 7.5.4. Virsmas reljefa režģa dziļuma atkarība no saņemtās ekspozīcijas dažāda biezuma KRJ-8 paraugos.



Att. 7.5.5. Virsmas reljefa režģa veidošanās shematiskais attēlojums plēves tilpumā.

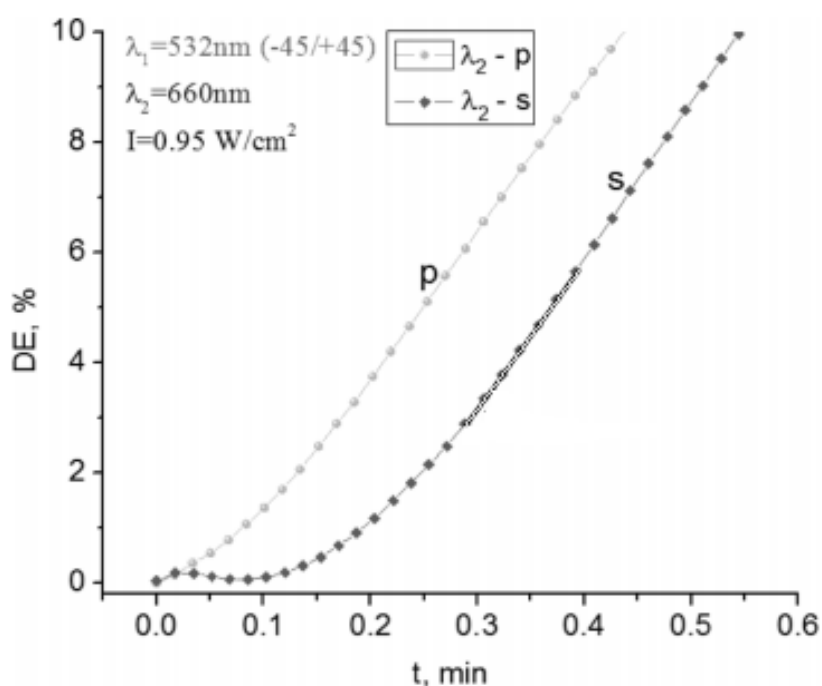
Tomēr visa virsmas reljefa režģa veidošanas procesā ātrums nav vienmērīgs (att. 7.5.3. a) un b). Ieraksta sākumā režģa veidošanās ātrums ir maksimāls. Tā vidējais ātrums 20 pirmajās sekundēs ir 7,6 nm/s. Turpinoties ierakstam, tā ātrums samazinās, jo brīvā virsmas enerģija, kas darbojas pretī, pieaug un kavē režģa veidošanās procesu.

KRJ-8 paraugos tika noteikts kā mainās virsmas reljefa dziļums atkarībā no pievadītās ekspozīcijas divos paraugos ar biezumiem $d = 250$ nm un $d = 500$ nm (att. 7.5.4.). Pēc iegūtiem rezultātiem redzams, ka efektīvāks režģis veidojas biežākā paraugā, līdzīgi kā Poli(Disperse Red 1 –metakrilāta) plēvēs. Paraugā ar biezumu $d = 500$ nm virsmas reljefa režģa veidošanai ir nepieciešama mazāka ekspozīcija, lai iegūtu tādu pašu virsmas reljefa režģa dziļumu kā paraugā ar biezumu $d = 250$ nm. Līdzīgi rezultāti tika iegūti arī citos funkcionālos polimēros.

7.6. Masas kustības virziens

Masas kustības virziens Poli(Disperse Red 1 – metakrilātā) tika noteikts izmantojot dažādas metodes:

1. nolasot ar dažādām nolasošā stara polarizācijām [97] (att. 7.6.1.)
2. ierakstot režģi ar vienu staru ar zināmu polarizācijas sadalījumu uz virsmas [88]. (att. 7.6.2.)



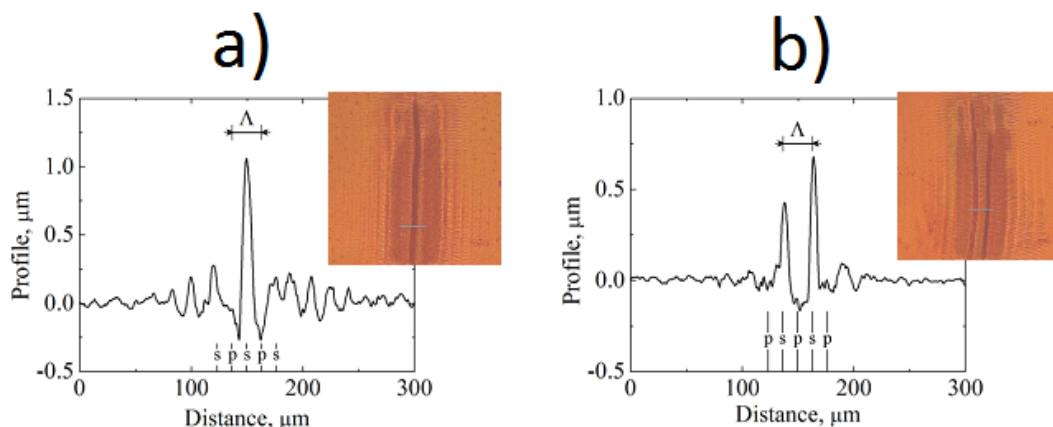
Att. 7.6.1. Difrakcijas efektivitātes atkarība no nolasošā stara polarizācijas; plēves biezums $d = 320\text{ nm}$, režģa periods $\Lambda = 1\ \mu\text{m}$.

Nosakot masas kustības virzienu ar pirmo metodi, redzams, ka masa pārvietojas uz „s” polarizācijas apgaismoto apgabalu saskaņā ar 5.5. nodaļā aprakstīto.

Tādi paši rezultāti tika iegūti arī pārbaudot masas kustības virzienu tiešā veidā ar viena stara ierakstu, precīzi zinot polarizācijas sadalījumu uz virsmas, kuru varēja pārbaudīt ar pusviļņa plāksnītēm – aizsedzot paralēlo vai perpendikulāro komponenti uz virsmas parādījās interferences joslas.

P polarizācijas apgaismotajā apgabalā veidojas bedre, bet *s* polarizācijas apgaismotajā apgabalā – kalniņš. Nosakot masas kustības virzienu ar šīm divām metodēm, iespējams noteikt arī fotoinducētās dubultlaušanas zīmi: ierakstā ar vienu staru nepārprotami ir redzams, kura no polarizācijām – *s* vai *p* – veido kalniņu, bet

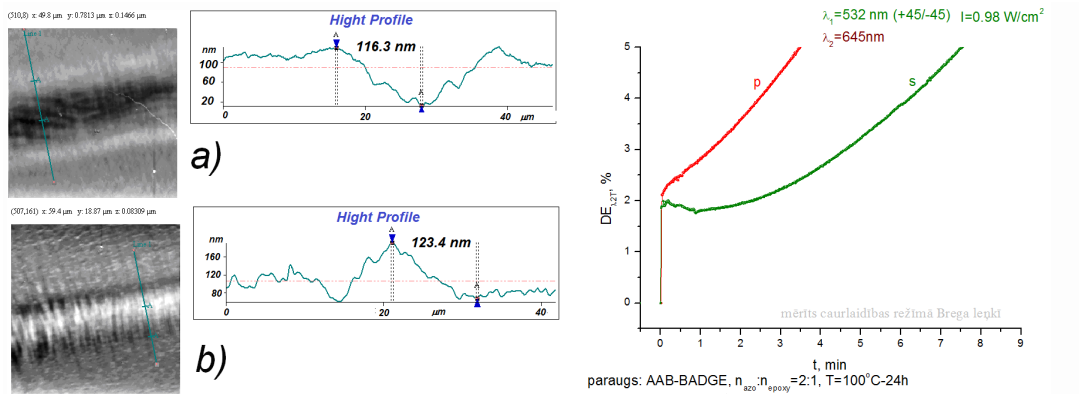
difrakcijas efektivitātes līknes ļaus noteikt, kā izmainās gaismas laušanas koeficients saskaņā ar 5.5. nodaļā aprakstīto. B8 plēvēs masas kustības virziens tika noteikts, izmantojot 5.5.1. attēlā redzamo shēmu [45].



Att. 7.6.2. Virsmas reljefa režģa optiskā mikroskopa attēls un profils ar periodu 25 μm , ierakstīts ar 5 līnijām: a) polarizācijas konfigurācija *s-p-s-p-s*; b) polarizācijas konfigurācija: *p-s-p-s-p*.

Vienā gadījumā (att. 7.6.3 a) uz spraugu tika apgaismota ar *p* polarizētu gaismu, kas ierosināja materiālā fotoinducētās izmaiņas. Uz spraugu papildus tika raidīta asistējoša gaisma ar *s* polarizāciju, kas mīkstināja materiālu, bet nepiedalījās fotoinducēto izmaiņu radīšanā un līdz ar to masas transportā. Attēlā 7.6.3 b parādīts pretējs eksperiments – uz spraugu krita *s* polarizēts fotoinducētās izmaiņas ierosinošs stars, kam papildus bija *p* polarizēts asistējošs stars.

Rezultāti rāda, ka masas transports notiek no *p* polarizācijas apgaismotām vietām uz *s* polarizācijas apgaismotām vietām, līdzīgi kā poli(disperse Red 1 – metakrilāta plēvēs). Par šādu masas transporta virzienu liecina arī hologrāfiskā ieraksta kinētika 5.3.6. attēlā, kur *p* polarizēts nolasošais stars ieraksta sākumā neveido difrakcijas efektivitātes minimumu, saskaņā ar 5.5. nodaļā aprakstīto.



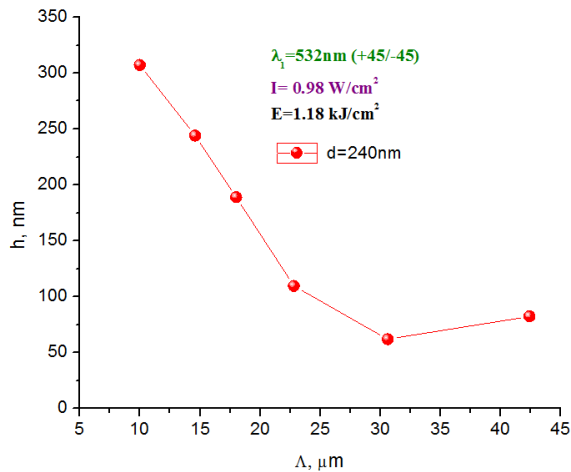
Att. 7.6.3. Masas kustības virziena noteikšana ar spraugu B8 plēvē ar biezumu 0.65 μm:
 a) *p* polarizēts (attiecībā pret spraugu) lāzera stars kopā ar *s* polarizētu asistējošu staru;
 b) *s* polarizēts (attiecībā pret spraugu) lāzera stars kopā ar *p* polarizētu asistējošu staru.

Att. 7.6.4. Masas kustības virziena noteikšana azoepoksīdā AAB:BADGE ar nolasošā stara polarizācijas izmaiņu.

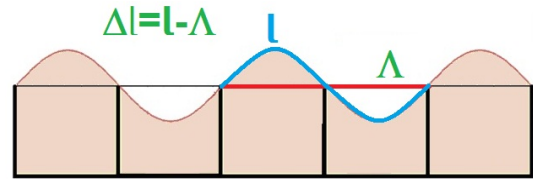
Azoepoksīdos masas kustības virziens tika noteikts ar nolasošā stara polarizāciju (att. 7.6.4.): līdzīgi kā P(DR1-MA) un B8 plēvēs, *p* polarizēts nolasošais stars neveido difrakcijas efektivitātes minimumu, bet *s* polarizēts stars – veido. Spriežot pēc hologrāfiskā ieraksta kinētikas (7.3. nodaļa), arī citos funkcionālos polimēros masas transports notiek no *p* polarizācijas apgaismotas vietas uz *s* apgaismotu vietu.

7.7. Virsmas reljefa režģa perioda ietekme

Virsmas reljefa režģa veidošanās efektivitāte ir atkarīga no izvēlētajā režģa perioda. Perioda izvēle ietekmē maksimālo režģa augstumu un režģa veidošanai nepieciešamo ekspozīcijas daudzumu. Attēlā 7.7.1. ir redzams, ka, mainot režģa periodu Λ no 10 līdz 42.4 μm, iegūtais režģa dziļums samazinās pieaugot periodam:



Att. 7.7.1. Virsmas reljefa režģa dziļuma atkarība no režģa perioda P(DR1-MA) plēvē.



Att. 7.7.2. Virsmas reljefa režģa viena perioda garuma l un garuma izmaiņa Δl ieraksta laikā shematisks attēlojums.

Atskatīsim, cik lielā mērā brīvās enerģijas izmaiņa ietekmē virsmas reljefa režģa veidošanas procesu. Apskatīsim virsmas garuma izmaiņu viena perioda ietvaros – att. 7.7.2. Pirms ieraksta plēves garums ir vienāds ar perioda garumu Λ . Kad sāk veidoties virsmas reljefa režģis, tā garums kļūst vienāds ar sinusoīdas garumu l . Sinusoīdas garums ir aprēķināms pēc formulas:

$$l = \int_a^b \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx, \text{ kur} \quad (7.7.1.)$$

dy – virsmas reljefa režģa augstums,

dx – plēves garums [116].

Savukārt, plēves garuma izmaiņa izsakās pēc šādas formulas:

$$\Delta l = l - \Lambda, \text{ kur} \quad (7.7.2)$$

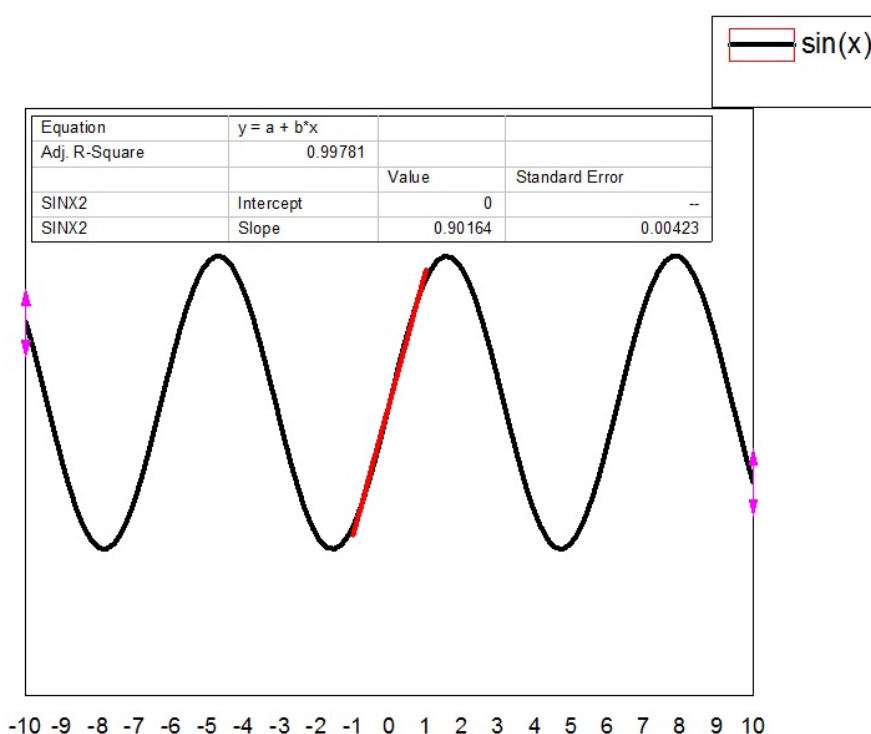
Δl – garuma izmaiņa;

l – plēves virsmas garums pēc ieraksta;

Λ – periods

Tabula 7.7.1. Plēves garuma izmaiņa viena perioda ietvaros.

d=240nm			
Režģa periods λ , μm	Režģa dziļums h , nm	Režģa viena perioda garums l , μm	Garuma izmaiņa Δl , μm
10.0	307.2	10.075	0.075
14.6	244.0	14.633	0.033
18.0	189.0	18.016	0.016
22.8	109.6	22.804	0.004
30.6	61.9	30.601	0.001
42.4	82.5	42.401	0.001



Att. 7.7.3. Sinusoīdas stāvākā posma aproksimācija ar taisni.

Izmantojot formulu 7.1.2. tika noteikta plēves virsmas garuma izmaiņa, kas ir arī laukuma izmaiņu koeficients, saskaņā ar formulu 7.5.1. Pēc tabulas datiem ir redzams, ka pieaugot režģa periodam, garuma izmaiņa Δl samazinās, bet, lai rastos lielāks sprauguma spēks, garuma izmaiņai vajadzētu palielināties. Tāpēc var apgalvot, ka režģa dziļuma samazinājumu neizraisa lielāka sprauguma spēka rašanās uz virsmas.

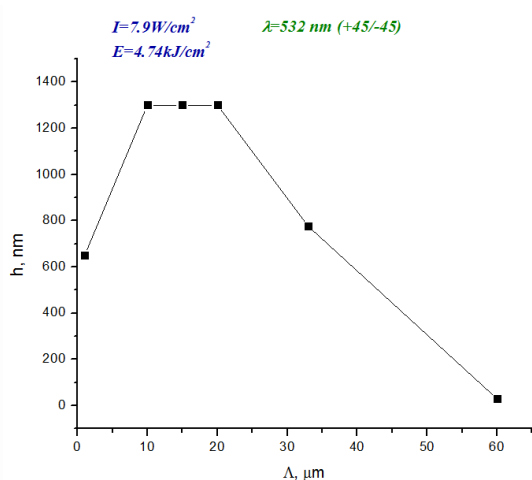
Uz vielas molekulām darbojas vēl polarizācijas gradienta spēks, kas atbilst sinusoīdai. Ja apskatam sinusoīdu, tad vislielākais gradients ir novērojams posmā, kas ir tuvs taisnei ar vislielāko slīpuma koeficientu (att. 7.7.3. sarkanā līnija).

Sinusoīdas stāvākais posms tika aproksimēts ar taisnes vienādojumu $y=kx+a$, kur $a=0$, izmantojot Origin programmu. slīpuma koeficients ir proporcionāls spēkam, kas darbojas uz molekulu, saskaņā ar dielektroforēzes teoriju.

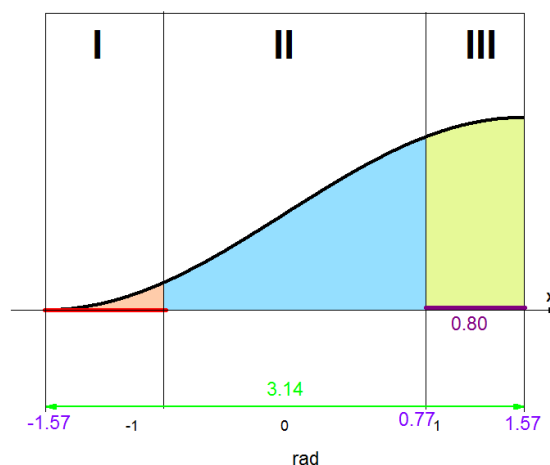
Tabula 7.7.2 Taisnes slīpuma koeficients dažādām $y=\sin kx$ funkcijām ar dažādiem k vērtībām

Režģa periods, r.v	Funkcija $y=\sin kx$, kura tika izmantota aproksimēšanā	Taisnes slīpuma koeficients
1	$y=\sin x$	0.90164
2	$y=\sin \frac{x}{2}$	0.45082
4	$y=\sin \frac{x}{4}$	0.22541
8	$y=\sin \frac{x}{8}$	0.10959

Pēc iegūtiem rezultātiem (tabula 7.7.2) ir redzams, ka pieaugot periodam, samazinās arī slīpuma koeficients, tātad samazinās arī spēks, kas darbojas uz molekulu. Tāpēc



Att. 7.7.4. Virsmas reljefa režģa dziļuma atkarība no režģa perioda pie vienādiem ieraksta apstākļiem; parauga biezums $d=450\text{nm}$, ieraksta ilgums 20 min, paraugs: Poly(DR1-MMA).



Att. 7.7.5. s polarizētas gaismas intensitātes modulācija pusperioda garumā.

pieaugot periodam, krīt arī režģa dziļums. Pie mazākiem periodiem ($\Delta = 10 - 20 \mu\text{m}$) režģa dziļums, pieaugot periodam, samazinās straujāk (att. 7.7.1.), kas ir skaidrojams ar brīvās enerģijas rašanos uz virsmas garuma l palielināšanas dēļ (tabula 7.7.1.).

Lielākiem periodiem ($\lambda > 20 \mu\text{m}$) brīvās enerģijas izmaiņas ir nebūtiskas un galveno lomu spēlē gradienta izmaiņas, mainoties periodam.

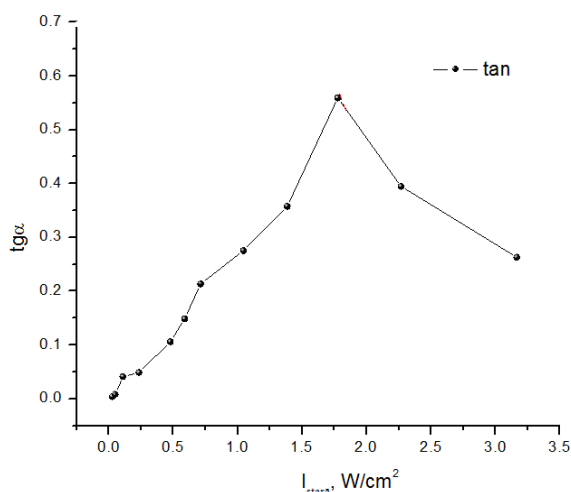
Maksimāli iegūstāms režģa dziļums ir atkarīgs no parauga biezuma un no režģa perioda pie vienādiem ieraksta apstākļiem, pieņemot, ka režģis veidojas tik efektīvi, ka pieaugošā brīvā virsmas enerģija ir mazāka par režģa veidošanās spēku. Tas ir redzams attēlā 7.7.4. ierakstiem ar periodu $\lambda = 10-20 \mu\text{m}$, kur iegūtais režģa dziļums ir nemainīgs – $h = 1300 \text{ nm}$.

Lai novērtētu, kas ierobežo augstāka režģa veidošanos, apskatīsim attēlu 7.7.5., kur attēlots funkcijas $y = \cos x$ pusperiods, kas reprezentē režģa pusperioda ierakstošo staru s polarizācijas modulāciju. Otrajā apgabalā (II) gradients ir vislielākais uz masas pārnese šajā apgabalā ir ļoti efektīva. I apgabalā gradients ir mazs, tāpēc masas pārnese šajā apgabalā ir izteikti lēnāka, tomēr pakāpeniski tā tiek aizbīdīta uz III apgabalu, kur masas pārnese ir efektīva. III apgabalā koncentrējas visa masa jeb tur veidojas režģa virsotne. Šajā apgabalā gradients ir mazs, bet pie 1.57 rad – ir vienāds ar nulli. Šī apgabala garums uz x ass ir $0,8$ radiāni, kas ir 0.255 no pusperioda kopējā garuma. III apgabalā veidojas virsmas reljefa režģis un tā forma ir sinusoīdāla vai tuva tai. Šaurāks virsmas reljefa režģa profils pie izmantotā polarizācijas sadalījuma nevar būt, jo elektriskie spēki, kas darbojas uz vielas daļiņām dielektroforēzes rezultātā nav pietiekami lieli, lai pie tik maza gradienta turpinātos masu pārnese, līdzīgi kā pie lielākiem periodiem veidojas sekli režģi. Tātad var secināt, ka pastāv ierobežojums režģa līnijas platumā, tāpēc, pieņemot, ka pieaugošā virsmas enerģija režģa procesu neietekmē, elektriskie spēki nevarēs veidot augstāku režģi, tāpēc 7.7.4. attēlā parādās, ka režģa dziļumu neietekmē perioda izvēle intervālā $\lambda = 10-20 \mu\text{m}$. Tomēr pieļauju, izvēloties paraugu ar lielāku biezumu, būtu iespējams ierakstīt režģi ar lielāku dziļumu h .

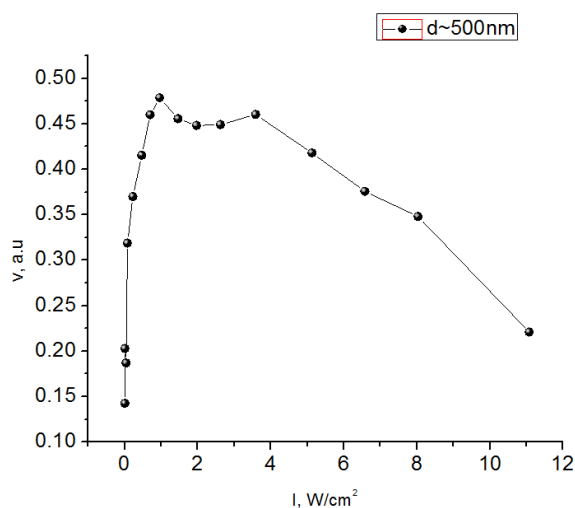
Citos funkcionālos polimēros tik plašā periodu diapazonā virsmas reljefa režģu veidošanās netika pētīta, tas arī nedodu tādus pašus rezultātus, jo citos materiālos, izņemot KRJ-8, iekšējie spēki (virsmas spraiguma spēks, viskozitāte) kļūst lielāki par ārējiem spēkiem (dielektriskie spēki) pirms tiek sasniegts maksimāli iegūstāms režģa dziļums pie apskatāmā perioda.

7.8. Ierakstošo staru intensitātes ietekme

Ierakstošu staru intensitātes izvēle nosaka virsmas reljefa režģa veidošanās ātrumu. Jo lielāka ir intensitāte, jo lielāks elektriskā lauka gradients veidojas pusperioda robežās, un masas pārnese dielektroforēzes rezultātā var noritēt straujāk (att. 7.8.1.).



Att. 7.8.1. Režģa veidošanās ātruma atkarība no intensitātes P(DR1-MA) paraugā ar biezumu $d = 64 \text{ nm}$.



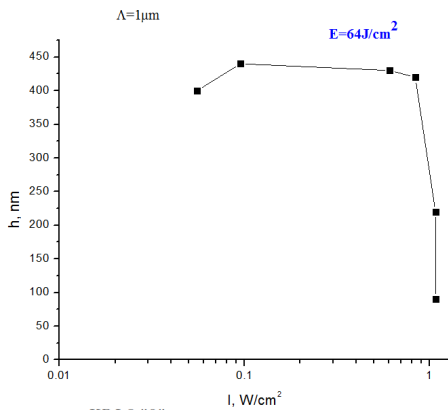
Att. 7.8.2. Režģa veidošanās ātruma atkarība no intensitātes P(DR1-MA) paraugā ar biezumu $d = 500 \text{ nm}$.

Ierakstošo staru intensitātes pieaugums pie mazākām intensitātēm, kas priekš poli(disperse red 1 – metakrilāts) materiāla ir līdz $I = 2 \text{ W/cm}^2$, veido režģi ātrāk, nelielas novirzes no lineāras atkarības radīja nevienmērīgs paraugu biezums, kas varēja svārstīties $\Delta h = \pm 5 \text{ nm}$.

Pēc intensitātes vērtības $I = 2.0 \text{ W/cm}^2$ pārsniegšanas ātrums samazinās. Šajā gadījumā tiek uzskatīts, ka parādās siltuma efekts, kas stipri mīkstina materiālu un kavē režģa veidošanos [45;97].

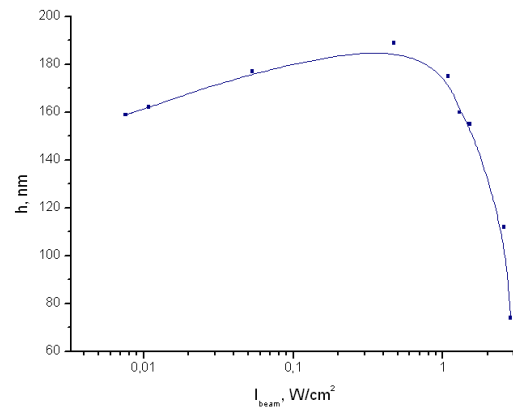
Pētot virsmas reljefa režģa veidošanās ātruma atkarību no ierakstošo staru intensitātes paraugā ar biezumu $d = 500 \text{ nm}$ (att. 7.8.2) līdz intensitātei $I = 4.0 \text{ W/cm}^2$ novērojams līdzīgs raksturs kā paraugā ar biezumu $d = 64 \text{ nm}$. Palielinot intensitāti vēl vairāk režģa veidošanās ātrums sāk strauji samazināties siltuma efektu dēļ. Materiāls kļūst pārāk mīksts, lai varētu veidot stabilu režģi, arī molekulu pieaugošā stiltumkustība kavē efektīvu masas transportu.

KRJ-8 un B8 plēvēs intensitātes ietekme uz virsmas reljefa dziļumu (att. 7.8.3. un 7.8.4) ir līdzīga līdz $I = 1.0 \text{ W/cm}^2$. Režģa maksimālais dziļums tiek sasniegts pie ieraksta intensitātes $I \approx 0.8 \text{ W/cm}^2$. KRJ-8 plēvēs tālāk līknes raksturs atbilst līknēm, kas tika novērotas P(DR1-MA) plēvēs. Režģa dziļuma krišana B8 plēvēs ir lēnākā.



paraugs: KRJ-8 "9"

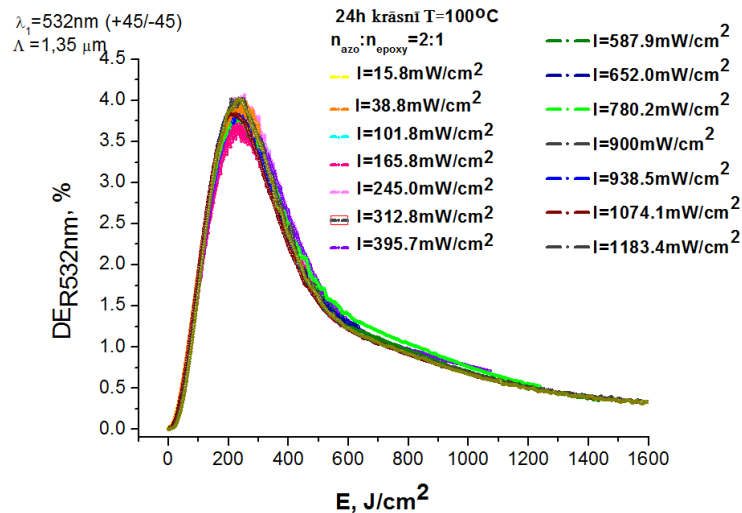
Att. 7.8.3. Virsmas reljefa režģa dziļuma atkarība no intensitātes KRJ-8 paraugā, ekspozīcija $E = 64 \text{ J/cm}^2$.



Att. 7.8.4. Virsmas reljefa režģa dziļuma atkarība no intensitātes B8 paraugā ar biezumu $d = 3.0 \mu\text{m}$, ekspozīcija $E = 142 \text{ J/cm}^2$.

P(DR1-MA) plēvēs tika pētīta režģa veidošanās ātruma atkarība no ierakstošo staru intensitātes, bet KRJ-8 un B8 paraugos virsmas reljefa dziļuma atkarība no ierakstošo staru intensitātes. Šīm līknēm ir vienāds raksturs un tās ir iespējams salīdzināt, jo visi pētījumi notika ieraksta lineārajā daļā, kad režģa dziļuma izmaiņai ir lineāra atkarība no laika/ekspozīcijas.

Interesanta režģu veidošanās atkarība no ierakstošo staru intensitātes ir novērota azoepoksīdu plēvē AAB:BADGE. Attēlā 7.8.5. ir redzams, ka ierakstošo staru intensitāte diapazona $I = 15.8 - 1183.4 \text{ mW/cm}^2$ neietekmē režģa veidošanās procesu, bet pie noteiktās ekspozīcijas ar jebkuru intensitāti no pētītā diapazona, var iegūt režģi ar noteiktiem parametriem, pievadot tam zināmu ekspozīcijas daudzumu. Šāda atkarība ir ļoti parocīga praktiskais izmantošanai, kad zinot kāda režģa parametri ir nepieciešami, viegli izrēķināt laiku, kādā režģis var ierakstīties un neņemt vērā intensitātes faktoru.

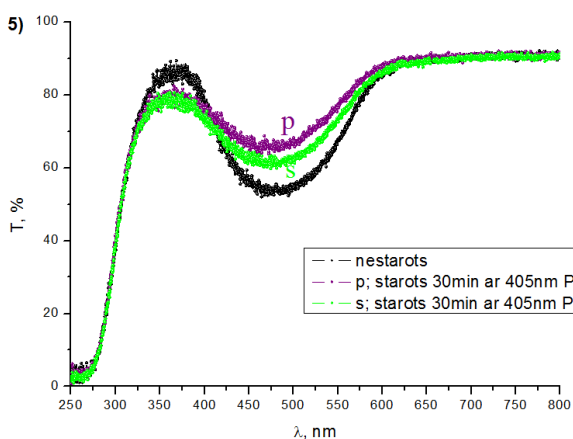
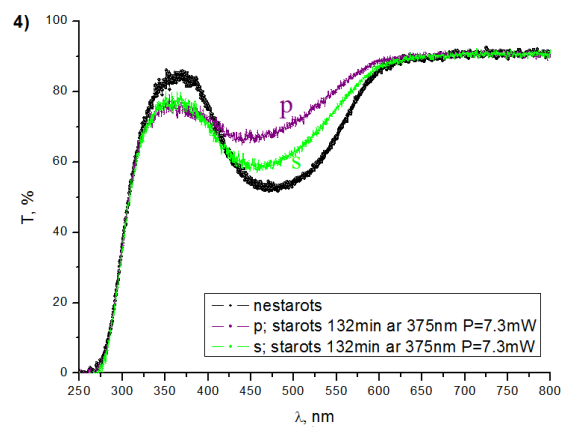
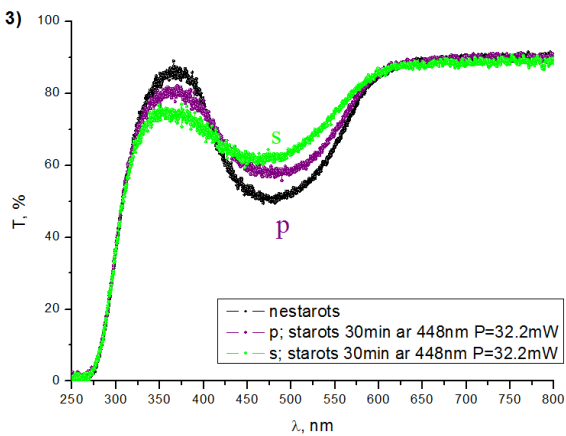
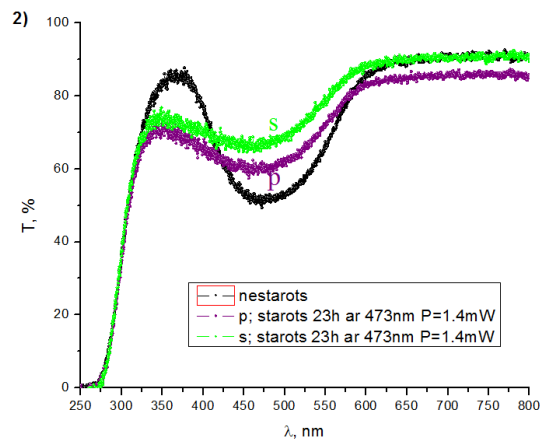
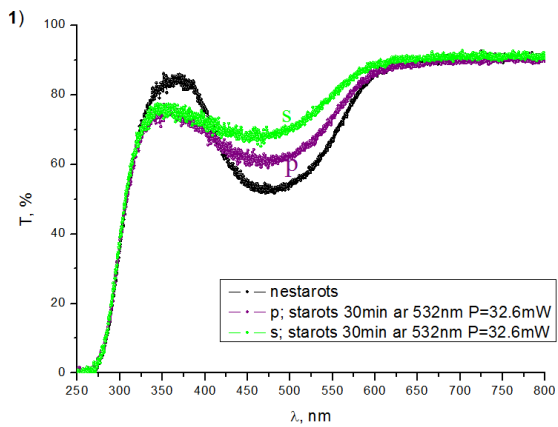


Att. 7.8.5. Difrakcijas efektivitāte režģiem, kas ir ierakstīti ar dažādām ierakstošo staru intensitātēm AAB:BADGE plēvē.

7.9. Fotoinducētais dihiroisms

Fotoinducētais dihiroisms pētāmos paraugos tika noteikts, izmantojot divas shēmas, kas ir parādītas 5.3.1. un 5.4.2. attēlos. Pirmajā gadījumā dihiroisms tika noteikts pie konkrēta viļņa garuma, ar kuru fotoinducētās izmaiņas tika ierosinātas. Izmantojot otro shēmu, fotoinducētās izmaiņas tika ierosinātas ar vienu viļņa garumu un pēc starošanas, tika mērīti polarizēti spektri, kas parādīja dihiroismu, kuru saņemtais starojums spēj ierosināt visā pētītā spektra diapazonā.

Poli(Disperse Red 1 – metakrilāta) plēve ar biezumu $d = 34 \text{ nm}$ tika izmantota dihiroisma pētīšanai ar polarizētu spektru metodi, ierosinot fotoinducētās izmaiņas paraugā ar dažādiem viļņa garumiem: $\lambda = 532 \text{ nm}$; $\lambda = 473 \text{ nm}$; $\lambda = 448 \text{ nm}$; $\lambda = 375 \text{ nm}$; $\lambda = 405 \text{ nm}$ (att. 7.9.1. 1-5). Paraugšs tika starots ar lineāru polarizāciju, izmantojot apmēram vienādu ekspozīciju dažādiem viļņa garumiem. Polarizācijas virziens tika atzīmēts. Uzreiz pēc starošanas, paraugā tika mērīti spektri ar polarizāciju, kas ir paralēla starošanai izmantotā gaismas avota polarizācijai – s , un – kas ir perpendikulāra – p .

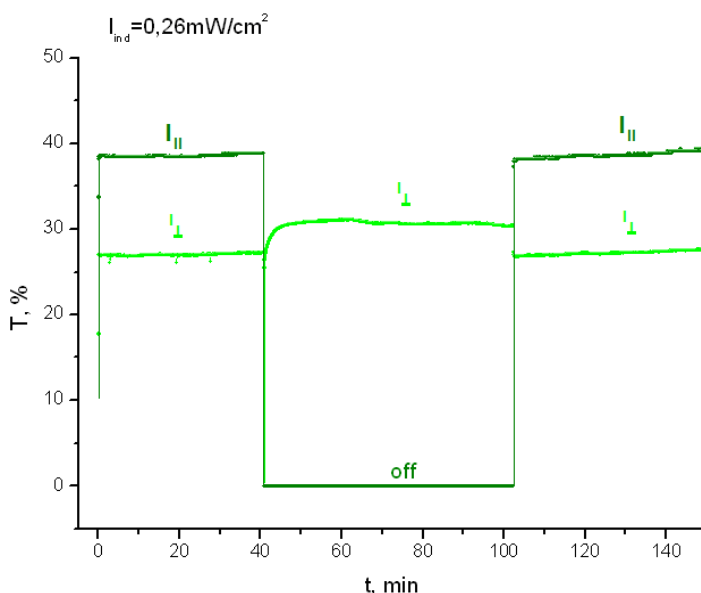


Att. 7.9.1 Caurlaidības spektri Poli(Disperse Red 1 metakrilāta) kārtiņā ar biezumu $d = 34$ nm. *Melnā līkne* – spektrs pirms starošanas; *zaļā līkne* – caurlaidības spektrs uzņemts pēc gaismošanas, spektrs uzņemts ar apgaismojumu, kura polarizācijas virziens ir paralēls lāzera stara, ar kuru gaismoja paraugu, polarizācijas virzienam; *violetā līkne* – caurlaidības spektrs uzņemts pēc gaismošanas, spektrs uzņemts ar apgaismojumu, kura polarizācijas virziens ir perpendikulārs lāzera stara polarizācijas virzienam, ar kuru gaismoja paraugu; gaismots ar 1) – $\lambda = 532$ nm; 2) – $\lambda = 473$ nm; 3) – $\lambda = 448$ nm; 4) – $\lambda = 375$ nm; 5) – $\lambda = 405$ nm.

Tika novērots, ka starojot paraugu ar viļņa garumu, kas atrodas trans izomēra absorbcijas joslā: $\lambda = 532 \text{ nm}$; $\lambda = 473 \text{ nm}$; $\lambda = 448 \text{ nm}$, paraugs balinās un paralēlai polarizācijai ir lielāka caurlaidība kā perpendikulārai jeb ir novērojam pozitīvais dihroisms. Pēc spektriem redzams, ka trans izomēra absorbcija samazinās, par ko liecina parauga balināšanās diapazonā $\lambda \approx 400 - 550 \text{ nm}$, bet cis izomēra absorbcija palielinās diapazonā $\lambda \approx 300 - 400 \text{ nm}$. Citiem vārdiem sakot, trans izomērs pāriet cis izomēra stāvoklī [116-117].

Ja foto-inducētās izmaiņas paraugā tika ierosinātas ar viļņa garumiem cis izomēra absorbcijas joslā: $\lambda = 375 \text{ nm}$; $\lambda = 405 \text{ nm}$, paraugs arī balinās, bet lielāka caurlaidība ir perpendikulārai komponentei jeb ir novērojams negatīvais dihroisms.

Mazmolekulāros organiskajos stiklos fotoinducētais difroisms tika mērīts, izmantojot shēmu, kas parādīta 5.4.1. attēlā. Tumši zaļā līkne attēlo ierosinošā stara caurlaidību, bet gaiši zaļā – nolasošā stara caurlaidību, kura polarizācija bija perpendikulāra ierosinošam (att. 7.9.2). Caurlaidības starpība starp paralēlo un perpendikulāro komponenti sastādīja 10%.



Att. 7.9.2. fotoinducētais dihroisms B8 plēvē ar biezumu $d=0.65 \mu\text{m}$, tumši zaļā līkne – ierosinošā stara caurlaidība; gaiši zaļā līkne – nolasošā stara caurlaidība.

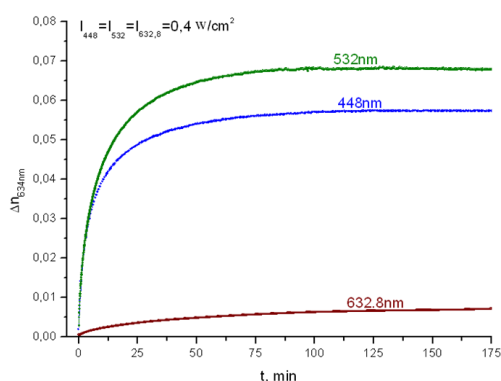
Uzsākot apgaismošanu ar ierosinošo staru, novērojama strauja caurlaidības palielināšana, kas ir izskaidrojama ar strauju *trans-cis* izomērizāciju un pārkārtošanos ierosinošā stara elektriskā lauka ietekmē. Tālākā gaismošana nerada nekādas izmaiņas caurlaidībā ne priekš paralēlās, ne priekš perpendikulārās komponentes.pēc ierosinošā stara izslēgšanas (pēc 40 min), perpendikulārās komponentes caurlaidība palielinās, kas ir izskaidrojams ar to, ka pazūd elektriskais lauks, kas uztur molekula noteiktā kārtībā; molekulu sakārtotības līmenis krītas, bet nepazūd pilnībā. Vienlaicīgi *cis* izomēri, kas izveidojās ierosinošā starojuma ietekmē atgriežas *trans* pamatstāvoklī, taču šis process rada caurlaidības samazināšanos, tāpēc sakārtotības līmenis samazinās vēl vairāk, kā to varētu secināt no tiešiem mērījumiem. Ieslēdzot ierosinošo starojumu atkal, perpendikulārā un paralēla komponente atgriežas tādā stāvoklī, kādā bija pirms starojuma izslēgšanas. Šis process atkārtojas [45; 85].

7.10. Fotoinducētā dubultlaušana

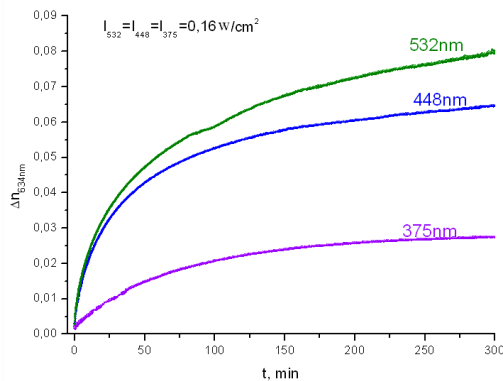
Funkcionālos polimēros ir novērojama fotoinducētā dubultlaušana, kas ir virsmas reljefa režģa veidošanas pamatnosacījums. Lai varētu pētīt fotoinducētās dubultlaušanas parādību ar 5.3.1 attēlā parādīto shēmu, paraugam jābūt pietiekami plānam, lai fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņas nebūtu lielākas, kā iespējams nolasīt pie izmantotā parauga biezuma saskaņā ar formulu 7.3.1. Nolasošam staram jābūt pietiekami mazai absorbcijai, lai varētu novērot caurlaidības izmaiņas, tāpēc kā nolasošais stars tika izmantots sarkanais diodes lāzers ar viļņa garumu $\lambda = 634 \text{ nm}$, tāpēc visi iegūtie rezultāti rāda kā fotoinducētā dubultlaušana izmainās pie $\lambda = 634 \text{ nm}$, ja anizotropiju paraugā ierosina ar citu viļņa garumu – $\lambda = 532 \text{ nm}$, $\lambda = 448 \text{ nm}$, $\lambda = 375 \text{ nm}$, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$.

G-DR266 un G-DR342 plēvēs bija novērojams salīdzinoši mazs un neefektīvs virsmas reljefa režģis – bija nepieciešamas lielas ekspozīcijas un maksimāli iegūstamais režģa dziļums nebija konkurētspējīgs ar citiem funkcionāliem polimēriem. Tikai dēļ lielas viskozitātes, virsmas reljefa veidošanās ir apgrūtināta. Neskatoties uz salīdzinoši sliktu virsmas reljefa režģa veidošanu, šajos paraugos ir novērota lielas fotoinducētās dubultlaušanas vērtības. Vienlaicīgi novērota laba polarizācijas režģa veidošanās tilpumā, kuru nodrošina fotoinducētā dubultlaušana.

Fotoinducētā dubultlaušana materiāla tilpumā rodas pēc lineāri polarizētas ierosinošās gaismas starojuma. Starojuma ietekmē azosavienojumos notiek fotoizomerizācijas process, kas maina dipola momentu un polarizējamības izmaiņas. Azomolekulas ierosinošā stara ietekmē pārkārtojas/pagriežas perpendikulāri ierosinošā stara elektriskā lauka polarizācijai, tādā veidā ieņemot pozīciju ar zemāko enerģiju. Pārkārtošanās rezultātā izmainās materiāla optiskās īpašības – rodas anizotropija un rodas starpība starp gaismas laušanas koeficientu paralēlā un perpendikulārā virzienā attiecībā pret ierosinošā stara elektriskā lauka polarizāciju [81;85;108].



Att. 7.10.1. Fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņas Δn pie viļņa garuma $\lambda = 634$ nm, ierosinot ar starojumu ar viļņa garumu $\lambda=532$ nm, $\lambda=448$ nm, $\lambda=632.8$ nm G-DR266 plēvē



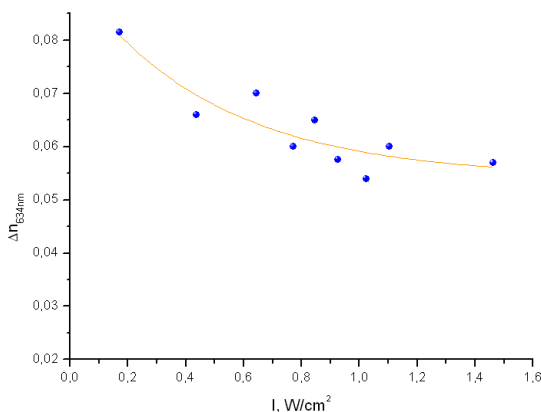
Att. 7.10.2. Fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņas Δn pie viļņa garuma $\lambda = 634$ nm, ierosinot ar starojumu ar viļņa garumu $\lambda=532$ nm, $\lambda=448$ nm, $\lambda=375$ nm G-DR266 plēvē

Fotoinducētā dubultlaušana tika pētīta ar ierosinošā stara intensitātēm $I=0.4$ W/cm² un $I=0.16$ W/cm² pie dažādiem viļņa garumiem (att. 7.10.1. un 7.10.2.). Pie intensitātes $I=0.16$ W/cm² ierosinot ar $\lambda = 532$ nm gaismas laušanas koeficientu izmaiņa sasniedza $\Delta n=0.082$, kas ir maksimāla vērtība pie pētāmā parauga biezuma. Pie šī viļņa garuma tika iegūta arī lielākas Δn vērtības. Viļņa garumu $\lambda = 532$ nm stipri absorbē metastabils cis izomērs, tāpēc $\lambda = 532$ nm starojuma ietekmē materiāla tilpumā pārsvarā ir stabili un lineāri trans izomēri, tāpēc fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņas ir lielākas [117]. Pie ierosinošā viļņa garuma $\lambda = 448$ nm fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņas bija mazākas – $\Delta n=0.070$. Pie šī viļņa garuma starojumu pārsvarā absorbē trans izomērs un materiāla tilpumā pārsvarā atrodas cis izomēri, kas ir nestabili un neplanāri, tāpēc Δn vērtības ir mazākas.

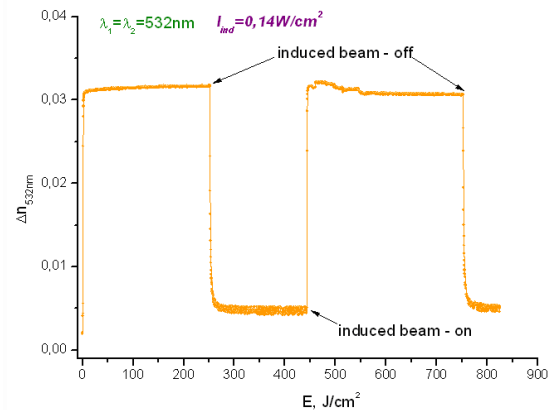
Starojums ar viļņa garumu $\lambda = 375$ nm absorbē gan DR1 molekulas, gan poliuretāna ķēde, tāpēc šis starojums ierosina fotoķīmiskās reakcijas polimēra ķēdē un nesakārtotība pieaug, tāpēc iegūtās fotoinducētās dubultlaušanas vērtības ir mazākas. Par fotoķīmiskās reakcijām liecina arī parauga krāsas izmaiņa – pēc apstarošanas tā no sarkanās mainījās uz dzeltenīgu, kas ir raksturīga iezīme novecojušam poliuretānam. Krāsas izmaiņas bija paliekošas.

Pie intensitātes $I=0.16\text{W/cm}^2$ fotoinducētā dubultlaušana tika mērīta, ierosinot fotoinducētās izmaiņas ar viļņa garumiem $\lambda = 532$ nm; $\lambda = 448$ nm un $\lambda = 632$ nm. Fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņu kinētika pie viļņa garumiem $\lambda = 532$ nm un $\lambda = 448$ nm ir tāda pati kā izmantojot intensitāti $I=0.16\text{W/cm}^2$, bet iegūtās vērtības mazākas – $\Delta n=0.068$ pie $\lambda = 532$ nm un $\Delta n=0.057$ pie $\lambda = 448$ nm. Tas ir izskaidrojams ar to, ka lielāka intensitāte rada lielākas molekulu svārstības, siltuma efektu dēļ, jo ekspozīcijas laiks ir liels. Šo svārstību dēļ, samazinās sakārtotības līmenis un samazinās Δn vērtības.

Neskatoties uz to, ka pie viļņa garuma $\lambda = 632.8$ nm abiem izomēriem – trans un cis, ir maza absorbcija, fotoinducētā dubultlaušanas tiek ierosināta un sasniedz $\Delta n = 0.007$ vērtību. Sarkanās gaismas ($\lambda = 632.8$ nm) elektriskais lauks spēj pārkārtot DR1 molekulas, tāpēc ir novērojama fotoinducētā dubultlaušana [81;85;108;118].



Att. 7.10.3. Fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņas Δn pie dažādām ierosinošā stara intensitātēm ar viļņa garumu $\lambda = 532$ nm G-DR266 plēvē



Att. 7.10.4. Fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņu Δn kinētika, ierosinot ar viļņa garumu $\lambda = 532$ nm B8 plēvē

Attēlā 7.10.3 parādīta fotoinducētās dubultlaušanas vērtības Δn atkarība no ierosinošā starojuma intensitātes. Palielinot intensitāti, samazinās Δn vērtība, kas ir

fononu oscilāciju rezultāts, kuras rada lāzera stara sildīšana. Tāpat augstākās temperatūrās *cis*-izomēru koncentrācija pieaug, kas palielina nesakārtotību, neplanārās *cis*-izomēra struktūras dēļ. Pie mazākām intensitātēm jeb zemākām temperatūrām lāzera stara saņemtais siltums tiek aizvadīts prom istabas temperatūrā un fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņu vērtība Δn pieaug – pie ierosinošā stara intensitātes $I=0.08\text{W}/\text{cm}^2$ vērtība sasniedz $\Delta n = 0.082$, kas ir maksimālā vērtība, kuru varēja iegūt pie pētāmā parauga biezuma, kas nozīmē, ka reāli fotoinducētās dubultlaušanas koeficients ir vēl lielāks. Nolasošā stara caurlaidība pie šādas Δn vērtības bija maksimālā – $T = 100\%$, tātad paraugs bija pilnīgi caurspīdīgs priekš s polarizētās $\lambda = 634\text{ nm}$ gaismas.

Priekš B8 plēvēs ar biezumu $d = 0.65\ \mu\text{m}$ saskaņā ar formulu 5.2.1. maksimālā fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņu vērtība $\Delta n = 0.031$, kas arī tika iegūta eksperimentāli – att. 7.10.4. Ierosinošā stara elektriskā lauka radīta sakārtotība materiāla tilpumā pastāv tik ilgi, kamēr notiek starošana un pastāv elektriskais lauks. Izslēdzot elektrisko lauku, fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņas strauji krīt, bet nenokrīt līdz $\Delta n=0$, kas nozīmē, ka veidojas arī paliekošas izmaiņas materiāla sakārtotībā. Šis process ir atkārtojams [45].

7.11. Virsmas reljefa režģa pastiprināšana

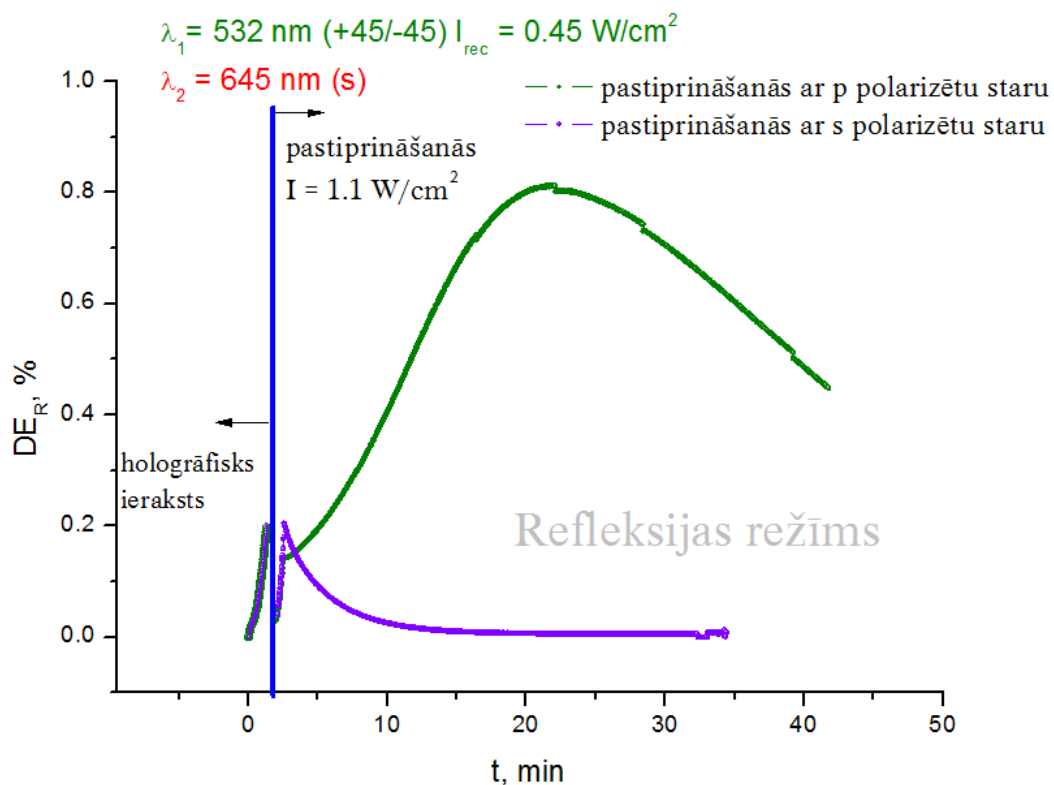
Azoepoksīdu plēvēs tika novērota virsmas reljefa režģa pastiprināšana (att. 7.11.1.) [110].

Pastiprināšanas procesā ļoti svarīga nozīme ir pastiprinoša stara polarizācijas izvēlei.

Ja pēc viena stara aizsegšanas, otrā stara polarizācija tiek pagriezta uz p attiecībā pret režģa vektoru, novērojams režģa tālākais ieraksts.

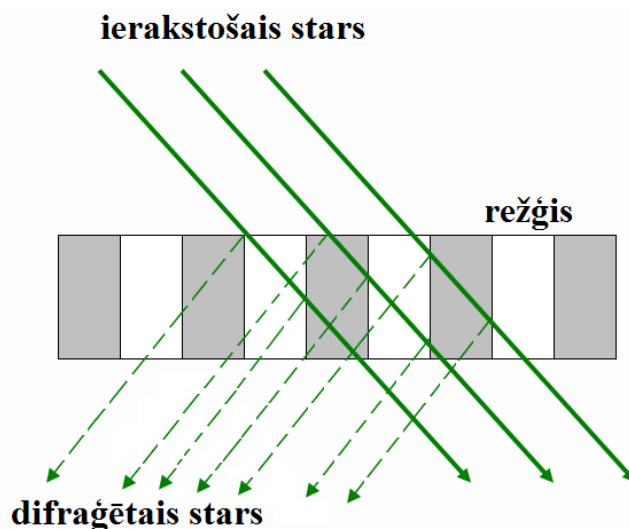
Kad režģi apstaro viens ierakstošais stars, tā difrāģētais stars režģa tilpumā iet otrā ierakstošā stara ceļu (att. 7.11.2). Rezultātā rodas interference starp ierakstošo staru un difrāģēto un ir iespējams turpmāks režģa ieraksts.

Ja ierakstošā stara polarizācija ir „ p ” intensitātes sadalījums uz virsmas atbilst „ p ” polarizācijas apgaismotiem apgabaliem $-45/+45$ polarizācijas sadalījumā, rakstot ar diviem ierakstošiem stariem, interference aina, kas rodas no viena ierakstošā stara un no tā difrāģētā stara, turpina režģa ierakstu, līdzīgi kā divi „ p - p ” polarizēti stari.



Att. 7.11.1. Virsmas reljefa režģa pastiprināšana ar s un p polarizētu staru vienādos apstākļos.

Ja ierakstošais stars, ar kuru apgaismo režģi, tiek polarizēts ar „s”, sākotnējais režģis tiek dzēsts. Līdzīgi kā ar *p* polarizāciju, izveidojas interferences aina no ierakstošā stara un tā difragētā stara, bet *s* polarizācijas apgabali atbilst *p* apgaismotiem apgabaliem -45/+45 polarizācijas sadalījuma sākotnējā ierakstā. Zināms, ka masas kustība notiek no *p* polarizācijas apgaismotiem apgabaliem uz *s* polarizācijas apgaismotiem apgabaliem [5.5. nodaļa]. Rezultātā, pašpastiprināšanās procesā masa bīdās pretēji sākotnējam virzienam un režģis tiek dzēsts. Tā kā *s*-s polarizācijas modulācija uz virsmas režģi neveido apskatāmā materiālā, pēc dzēšanas režģa veidošanās nav novērojama.

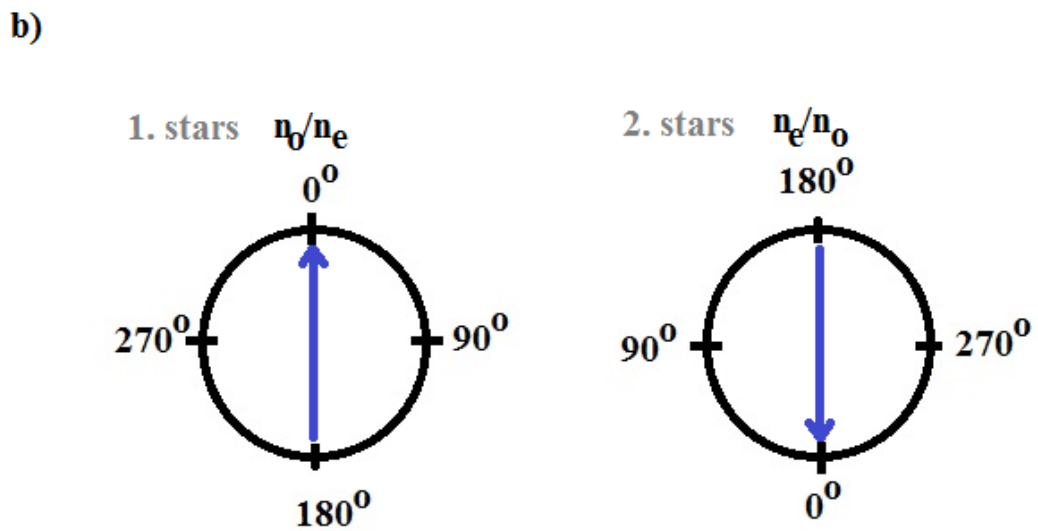
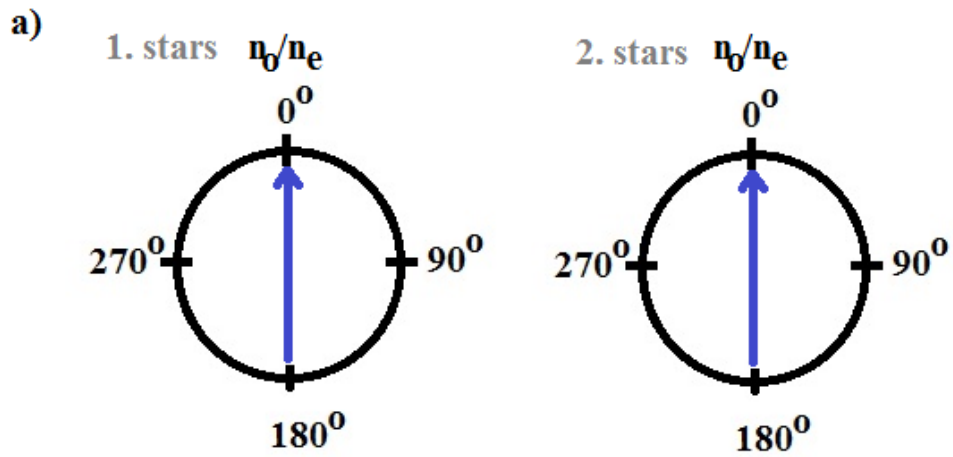


Att. 7.11.2. Ierakstošā un difragētā stara gaita režģī pašpastiprināšanas procesā.

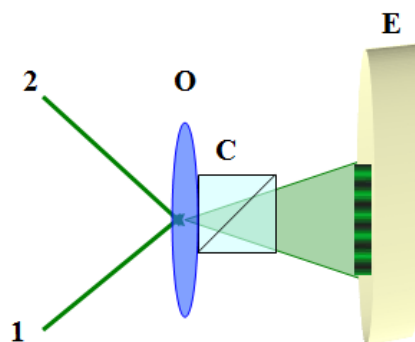
7.12. Virsmas reljefa dzēšana un reversīvs ieraksts

Pieņēmumi par ierakstošā un difragētā stara interferences ainu novietojumu attiecībā divu ierakstošu staru interferences ainu tika izdarīti balstoties hologrāfiskā ieraksta līknēm, kas ir iegūtas, ieraksta laikā mainot polarizāciju abiem ierakstošiem stariem no $+45/-45$ un ss (att. 7.12.1). Klasiskais hologrāfiskais ieraksts ar diviem $+45/-45$ polarizētiem stariem notika 11 min, pēc kā abu ierakstošo staru polarizācijas tika mainītas uz ss abām līknēm, kas ir redzamas 7.12.1 attēlā. Viens no ierakstošiem stariem tika pagriezts uz s polarizāciju, uzstādot uz pusviļņa plāksnītes pagriezienu leņķi $\Psi = 0^\circ$ un pusviļņa plāksnītes pagriezienu leņķis nemainījās abos mērījumos. Otrais stars tika pagriezts uz s polarizāciju, uzstādot uz pusviļņu plāksnītes pagriezienu leņķi $\Psi = 0^\circ$ (att. 7.12.1.a). Otrajā gadījumā – otrais stars tika pagriezts par $\Psi = 180^\circ$ (att. 7.12.1.b).

Pirmais gadījums atbilst situācijai, kad lāzera stars caur abām pusviļņa plāksnītēm pārvietojas pa ordināro vai ekstraordināro staru (n_o/n_o vai n_e/n_e), tādā veidā, ka abi stari pārvietojas pa vienu un to pašu kristāla virzienu. Otrajā gadījumā abi stari pārvietojas pa pretējiem kristāla virzieniem – n_o/n_e vai n_e/n_o , veidojot fāzu starpību $\varphi = 180^\circ$ [119].



Att. 7.12.1. Pusviļņa plāksnītes pozīcijas.



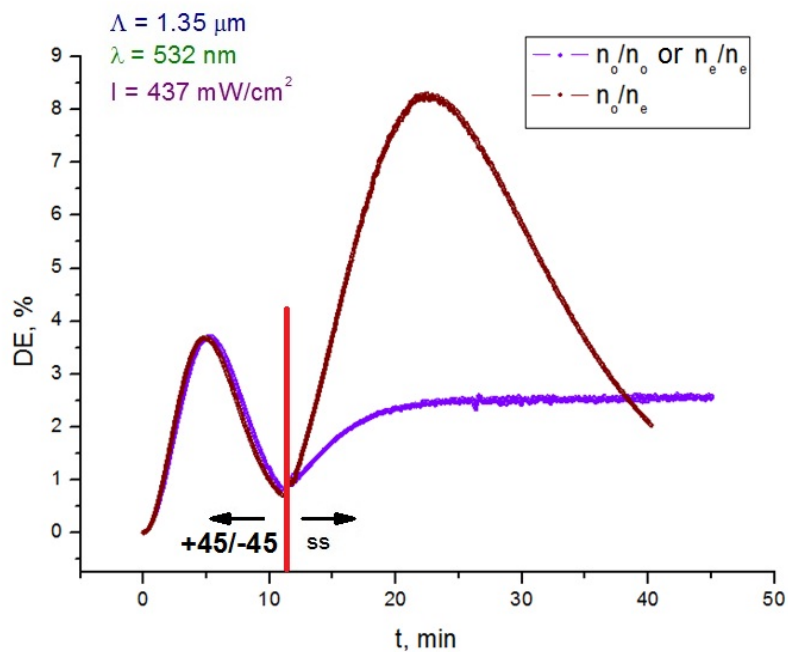
Att. 7.12.2. Interferences joslu novietojuma pētīšanas iekārta. O – objektīvs; C – polarizācijas kubs; E – ekrāns

Šī fāze starpība nosaka, ka interferences ainas joslas pārbīdās par 180° jeb gaišās joslas nomainās ar tumšām. Tas tika novērots arī eksperimentāli, izmantojot 7.12.2. shēmu. Ierakstošo staru I un 2 polarizācija tika iestādīta $+45/-45$. Parauga vietā tika novietots objektīvs O , kas izpleš interferences ainu. Tā kā $+45/-45$ polarizēti stari neveido intensitātes sadalījumu, lai interferences aina būtu redzama, uzreiz aiz objektīva tika novietots polarizācijas kubs C , kas laida cauri tikai s polarizāciju. Rezultātā uz ekrāna E , tika novērota interferences aina, kas atbilda s polarizācijas komponentei ierakstošo staru polarizācijas sadalījumā. Gaišo joslu stāvoklis tika fiksēts. Pēc tam ierakstošo staru I un 2 polarizācija tika mainīta uz s , iestādot uz pusviļņa plāksnītes pagrieziena leņķi $\Psi = 0^\circ$. Uz ekrāna redzamās interferences ainas gaišās joslas novietojums tika fiksēts un tas bija tuvs $+45/-45$ polarizācijas gaišos joslu novietojumam. Gaišo joslu novietojums ir atkarīgs no polarizācijas izvēles un ierakstošo staru krišanas leņķa ϕ [32]. Pagriežot pusviļņa plāksnīti, caur kuru iet stars 2 , uz pagrieziena leņķi $\Psi = 180^\circ$, gaišo un tumšo joslu novietojums apmainās vietām salīdzinājumā ar s polarizētu staru interferences ainas novietojumu, kad abu ierakstošu staru pusviļņa plāksnītēm pagrieziena leņķis ir $\Psi = 0^\circ$.

Šāda gaišo joslu novietojumu maiņa izskaidro difrakcijas efektivitātes līknes attēlā 7.11.6. Violetā līkne, kas atbilst gadījumam, kad fāzu nobīde ierakstošiem stariem sastāda 0° . Intensitātes sadalījums uz virsmas atbilst 7.12.4. attēla b gadījumam. Saskaņā ar Kogelnika formulu 7.3.1., režģis tiek dzēsts, bet difrakcijas efektivitāte pieaug. Pēc nelielas dzišanas, kas sastādīja $DE \sim 1,5\%$, režģa dziļums un difrakcijas efektivitāte nemainījās, jo ss polarizācijas sadaļums virsmas reljefu praktiski neveido.

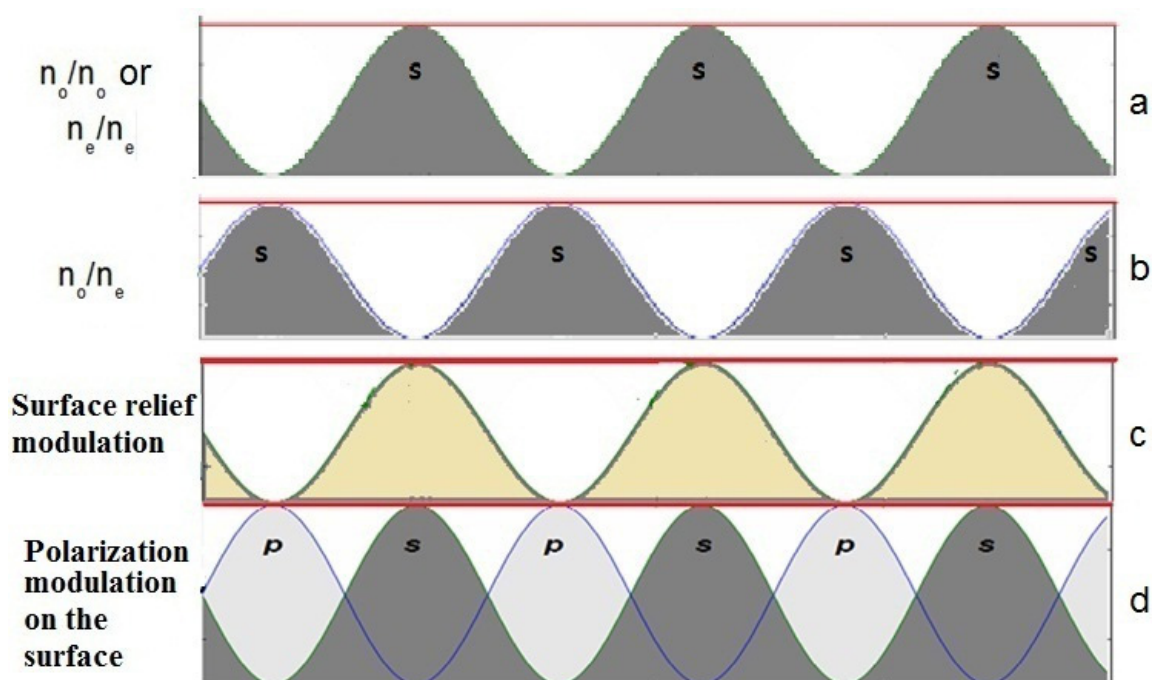
Sarkanā līkne attēlā 7.12.3. atbilst gadījumam, kad fāzu nobīde ierakstošiem stariem sastāda 180° un s polarizācijas apgaismotās joslas samainās vietām ar ieraksta laikā s polarizācijas apgaismotās joslās ar nelielu novirzi [32;120]. Intensitātes sadalījums uz virsmas atbilst 7.12.4. attēla a gadījumam. Šeit novērojama sākotnēja režģa dzēšana, DE pieaugums ir skaidrojams ar s polarizētā stara lielāku atstarošanas koeficientu, kas tika arī eksperimentāli pārbaudīts.

Izmantojot ātrāku režģa dzēšanu, azoepoksīdu plēvēs ir iespējams veikt arī reversīvu ierakstu (att. 7.12.5), kas pretējā gadījumā nav iespējams, jo azoepoksīda plēve gaismošanas laikā nomelnojas un virsmas reljefa režģis neveidojas, jo ierakstošā starojuma iespiešanas dziļums materiālā ir mazs.

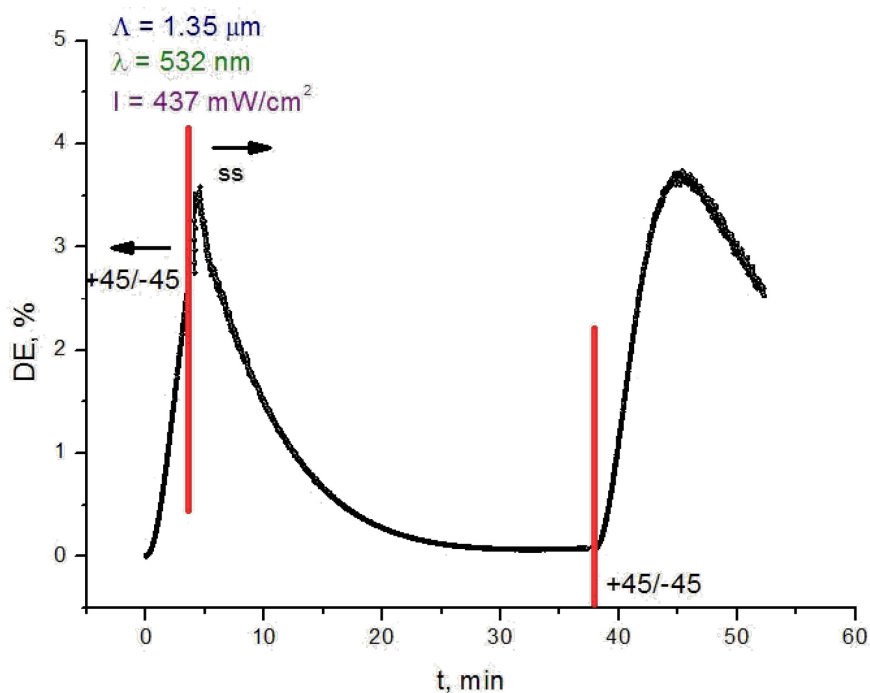


Sample: AAB:BADGE; $n_{\text{azo}}:n_{\text{epoxy}}=2:1$, $T=100^\circ\text{C}$

Att. 7.12.3. Hologrāfiskais ieraksts ar ierakstošo staru polarizācijas maiņu no +45/-45 uz ss.



Att. 7.12.4. a) s-polarizācijas komponentes intensitātes sadalījums uz virsmas, kad abi ierakstošie stari iet pa vienādiem pusviļņa plāksnītes virzieniem – ordināro vai ekstraordināro; b) s-polarizācijas komponentes intensitātes sadalījums uz virsmas, kad ierakstošie stari iet pa pretējiem pusviļņa plāksnītes virzieniem – ordināro un ekstraordināro; c) virsmas reljefa modulācija; d) Polarizācijas sadalījums uz virsmas ar +45/-45 polarizētiem stariem



Sample: AAB:BADGE; $n_{\text{azo}} : n_{\text{epoxy}} = 2:1$; $T = 100^\circ\text{C}$

Att. 7.12.5. Reversīvs ieraksts azoepoksīdu plēvēs

7.13. Mazmolekulāro organisko stiklu praktiskā izmantošana

Darba ietvaros mazmolekulārā organiskā stiklā KRJ-8 sadarbībā ar Daugavpils Universitātes G. Liberta Inovātīvās mikroskopijas centru tika ierakstīta pikseļu hologramma – hologrāfiskā uzlīme (att. 7.13.1).

KRJ-8 plēve tika izmantota kā bezkodināšanas rezists, un uzlīme ir izveidota bez kodināšanas pēc ieraksta. Hologrammas diametrs ir 13.5mm. Reljefa dziļums sastādīja 150-200 nm, kas nodrošināja labu hologrammas spožumu. Hologrammu varēja pavairot, izmantojot standarta iekārtas hologrāfisko uzlīmju ražošanai.



Att. 7.13.1. Reljefa-fāzu hologrammas fotogrāfija. Hologramma ierakstīta iekš KRJ-8 bez kodināšanas procesa. Ieraksta laiks 15h, diametrs – 13.5 mm

Pikseļu hologrammas ieraksts aizņēma 15h, līdz ar to ir būtiski samazināt ieraksta jutību, lai praktiski veiksmīgi varētu izmantot bezkodināšanas rezistus. Rezistos, kuri pēc ieraksta ir jākodina, tradicionālās anoloģiskas hologrammas tiek ierakstītas 1h laikā.

Ierakstītā hologramma parāda, ka mazmolekulāriem organiskiem stikliem ir potenciālās izmantošanas iespējas hologrāfijā, bet ir jāsamazina ieraksta jutība, modificējot rezista sastāvu [93].

7.14. Kopsavilkums par funkcionāliem polimēriem

Darba ietvaros tika pētīti vairāki funkcionālie polimēri un mazmolekulārie organiskie stikli. Katram no pētāmiem materiāliem ir savas priekšrocības un trūkumi, kas tiek aprakstīti tālāk.

Funkcionālais polimērs P(DR1-MA) ir komerciāli pieejams polimērs. Šajā polimērā ir novērojama virsmas reljefa režģa veidošanās ar lielu efektivitāti, režģa dziļums var pārsniegt parauga biezumu, bet ieraksta jutība sasniedz $0.187 \text{ J/nm}\cdot\text{cm}^2$, kas ir labs rādītājs.

Pie materiāla trūkumiem varētu pieskaitīt materiāla dārdzību, kaut arī izejvielas ir lētas – PMMA un DR1, funkcionālā polimēra sintēze ir sarežģīta. Trūkums ir arī tāds, ka parauga biezums tiek ierobežots, maksimālais biezums, kuru izdevās iegūt bija $d\sim 500\text{nm}$. Pēc pulverveida funkcionālā polimēra ilgstošas glabāšanas, tas zaudēja savas īpašības – plēves nebija optiski homogēnas un virsmas reljefa veidošanās efektivitāte būtiski mazinājās. To varēja izsaukt funkcionālā polimēra sadalīšanās.

Starp pētītiem materiāliem virsmas reljefa veidošanai mazmolekulārā organiskā stiklā KRJ-8 ir iegūts visefektīvākais režģis. Ieraksta jutība sasniedz $0.145 \text{ J/nm}\cdot\text{cm}^2$. Plēves ir optiski homogēnas un adhēzija no stikla pamatnes nav novērota. Pie materiāla trūkumiem jāatzīmē salīdzinoši sarežģīta sintēze, kuras laikā tiek iegūts mazmolekulārais stikls ar piemaisījumiem [19]. Tāpat pastāv iespēja, ka katrā atsevišķā sintēzē iegūtā mazmolekulārā organiskā stikla sastāvs var atšķirties, kaut arī būtiskas atšķirības hologrāfiskajā ierakstā dažādām sintēzēm netika novērotas.

Mazmolekulārajā organiskajā stiklā IWK-2M un IWK-2D veidojas virsmas reljefa režģis pie lielām ekspozīcijām – ieraksta jutība sasniedz $5-6 \text{ J/nm}\cdot\text{cm}^2$, kas ir zemākā novērotā jutība pētāmiem mazmolekulāriem organiskiem stikliem. Līdzīgi kā KRJ-8 organiskajam stiklam, to sintēze ir sarežģīta, iespējams, neatkārtojas. Kā priekšrocība šiem diviem stikliem ir optiski kvalitatīvu plēvju iegūšana, tomēr efektivitātes un izmaksu ziņā šie materiāli nav perspektīvi hologrāfiskajam ierakstam.

Mazmolekulārajā organiskajā stiklā B8 – ieraksta jutība sasniedz $\sim 0.5 \text{ J/nm}\cdot\text{cm}^2$, kas ir salīdzinoši labs rādītājs, bet tas atpaliek no KRJ-8 plēvēs iegūtiem rezultātiem. Materiāla trūkumi, līdzīgi kā citiem mazmolekulāriem stikliem, parādās sintēzes procesā un vienādi ar iepriekš apskatītiem.

Pētītie funkcionālie polimēri uz poliuretāna bāzes ir G-DR266 un G-DR266. Šajos materiālos veidojas vājš virsmas reljefa režģis, bet ieraksta jutība sasniedz $\sim 200 \text{ J/nm}\cdot\text{cm}^2$, kas ir ļoti liels rādītājs. Neskatoties uz to, materiālā veidojas labs tilpuma režģis un tam raksturīgas lielas fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņas. Materiālu trūkumi ir maza gaismas jutība, līdz ar to nepieciešamas lielas

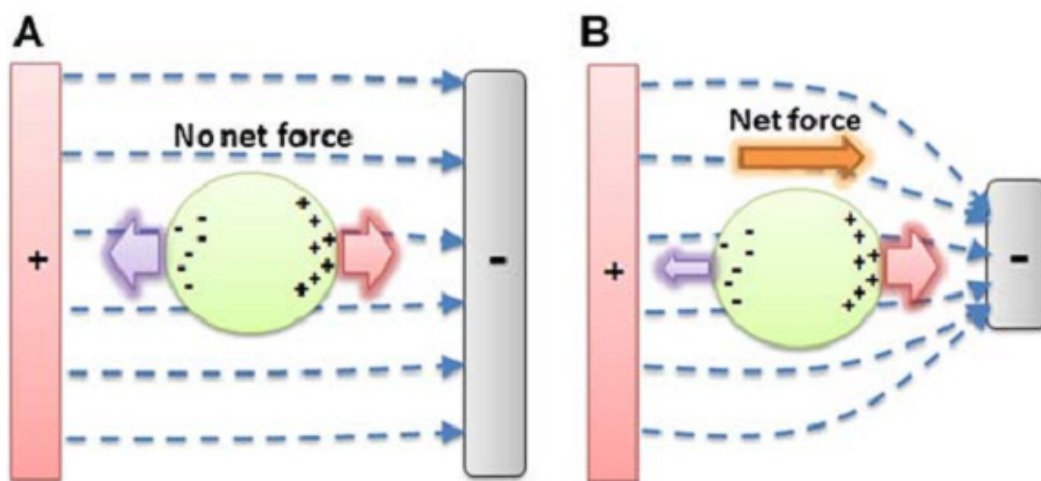
ekspozīcijas. Materiāla sintēzes process var nebūt atkārojams uz materiāla struktūra ir balstīta uz literatūras aprakstu, nevis uz eksperimentāliem pētījumiem.

Azoepoksīdu AAB:BADGE plēvēs ieraksta jutība ir $0,91\text{J}/\text{cm}^2\cdot\text{nm}$, taču šo jutību iespējams uzlabot vismaz 2 reizes pievienojot klāt citas krāsvielas, kas palielina ierakstošā viļņa garuma absorbciju, vai izmantojot papildus starojumu hologrāfiskā ieraksta laikā. Azoepoksīdu plēves tiek iegūtas no lētām izejvielām, to izgatavošanai nav vajadzīga ķīmijas laboratorija, ir iespējams iegūt liela laukuma plēves un ir viegli kontrolēt plēves biezumu. Adhēzija no stikla pamatnes netika novērota arī pēc ilgstošas uzglabāšanas. Pie trūkumiem jāatzīmē mazāka jutība kā mazmolekulāriem organiskiem stikliem.

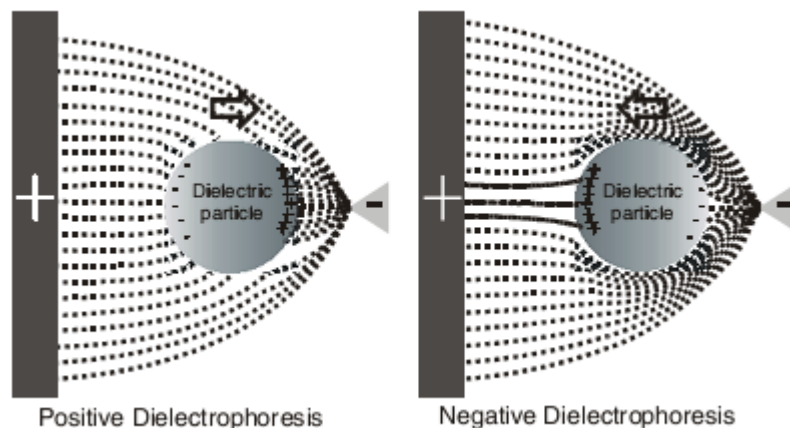
8. Virsmas reljefa veidošanās mehānisms

Pirms skaidrot virsmas reljefa veidošanās mehānismu, jāapskata dzinējspēks – dielektroforētiskais spēks.

Dielektroforēze ir lādētu daļiņu kustība nehomogēnā elektriskā laukā. Dielektroforēze notiek visām daļiņām, kuru dielektriskās īpašības atšķiras no vides, kurā daļiņas atrodas, dielektriskām īpašībām. Homogēns elektriskais lauks daļiņā inducē dipola momentu un spēki darbojas abās daļiņas pusēs (att.8.1 A). Tā kā spēki pēc moduļa ir vienādi, bet vērsti pretējos virzienos, rezultējošs spēks ir nulle un daļiņa paliek nekustīga. Savukārt, ja elektriskais lauks ir nehomogēns (att. 8.1 B), tad spēki, kas darbojas dažādās daļiņas pusēs, nav vienādi, un parādās rezultējošais spēks, kas nav vienāds ar nulli. Tā kā elektriskais lauks ir nehomogēns, spēks būs lielāks, kur elektriskā lauka gradients būs lielāks, neatkarīgi no lauka polaritātes [121-123].



Att. 8.1. Shematiskais attēlojums A) – rezultējošais spēks, kas darbojas uz daļiņu, ir nulle, ja elektriskais lauks ir homogēns; B) – ja elektriskais lauks, kas darbojas uz daļiņu, nav homogēns, parādās dielektriskais spēks, kas darbojas uz daļiņu [121].



Att. 8.2. Pozitīvā dielektroforēze; B – negatīvā dielektroforēze [123].

Rezultējošā spēka lielums ir atkarīgs no daļiņas polarizējamības, bet virziens ir atkarīgs no daļiņas un vides dielektriskām īpašībām. Ja daļiņas polarizējamība ir lielāka par vides, tad daļiņa kustēsies elektriskā lauka gradienta pieaugšanas virzienā – pozitīva dielektroforēze, bet daļiņas, kuru polarizējamības ir mazāka – pārvietosies elektriskā lauka gradienta samazināšanas virzienā – negatīva dielektroforēze (att. 8.1.2).

Daļiņas polarizējamība ir atkarīga no pieliktā elektriskā lauka frekvences, tāpēc pie dažādām frekvencēm vienai un tai pašai daļiņai var piemīt pozitīva un negatīva dielektroforēze.

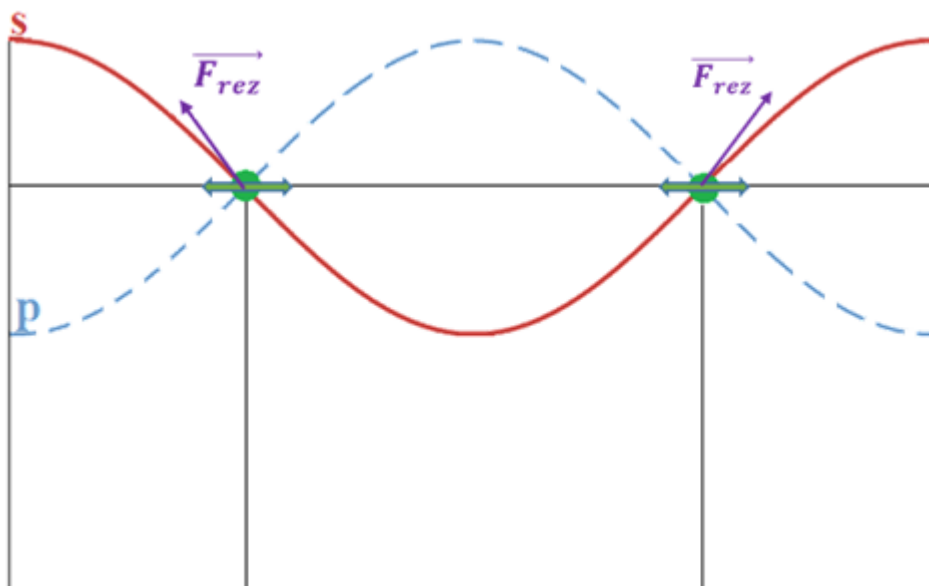
Rezultējošais spēks ir nosakāms pēc sekojošās formulas[121]:

$$F(t) = (m(t) \cdot \nabla)E(t), \text{ kur} \quad (8.1)$$

$m(t)$ – no laika atkarīgs dipola moments

$E(t)$ – no laika atkarīgs elektriskais lauks [121-123].

Apskatīsim gadījumu, kad uz fotojutīgās plēves virsmas pastāv polarizācijas modulācija, kas atbilst +45/-45 vai RL/LR ierakstošo staru interferences ainai. Uz jebkuru punktu, kas atrodas uz virsmas, darbojas dzinējspēks. Šis punkts ir dielektriska daļiņa, kurai piemīt dipola moments [55; 127]. Spēks, kas darbojas uz dipola momentu ir izteikts ar formulu (8.1.)



Att. 8.3. polarizācijas modulācija uz virsmas ar +45/-45 polarizētiem ierakstošiem stariem.

Uz daļiņu darbojas p polarizācijas sadalījuma elektriskais lauks, un s polarizācijas sadalījuma elektriskais lauks. Elektriskais lauks pēc Kulona likuma ir apgriezti proporcionāls vides dielektriskais caurlaidībai:

$$E \sim \frac{1}{\varepsilon}, \text{ kur} \quad (8.2)$$

ε -dielektriska caurlaidība.

Dielektriskā caurlaidība ir tieši proporcionāla gaismas laušanas koeficientam:

$$\varepsilon \sim n^2, \text{ kur} \quad (8.3)$$

n – gaismas laušanas koeficients [131].

Pēc iepriekš veiktajiem eksperimentiem ir zināms, ka azopolimēriem ir pozitīva dubultlaušana, kas nozīmē, ka

$$n_p > n_s. \quad (8.4)$$

Apvienojot 8.2, 8.3, un 8.4, iegūst:

$$E_p < E_s, \text{ kur} \quad (8.5)$$

E_p – p-polarizācijas radītais elektriskais lauks;

E_s – s-polarizācijas radītais elektriskais lauks.

Tā kā spēks, kas darbojas uz dielektrisko daļiņu ir tieši proporcionāls elektriskajam laukam, daļiņa pārvietosies s -polarizācijas intensitātes maksimuma virzienā. Maksimāls spēks tiek sasniegts s polarizācijas maksimumā, kas arī atbilst eksperimentiem, kur novērojams, ka masas transports notiek no p polarizācijas apgaismota apgabala uz s -polarizācijas apgaismoto apgabalu.

Spēks, kas darbojas pretī masas transporta dzinējspēkam, ir virsmas spraigums, kas ir atkarīgs no brīvās virsmas enerģijas, izteiksme (7.5.1.).

Šis modelis ir balstīts uz pieņēmumu, ka $n_p > n_s$ organiskiem materiāliem. Lai šis modelis būtu spēkā arī citām polarizācijas kombinācijām, n_p jābūt lielākam kā n (negaismota parauga gaismas laušanas koeficients): $n_p > n$ un $n > n_s$. Šis pieņēmums ir eksperimentāli jāpārbauda.

121

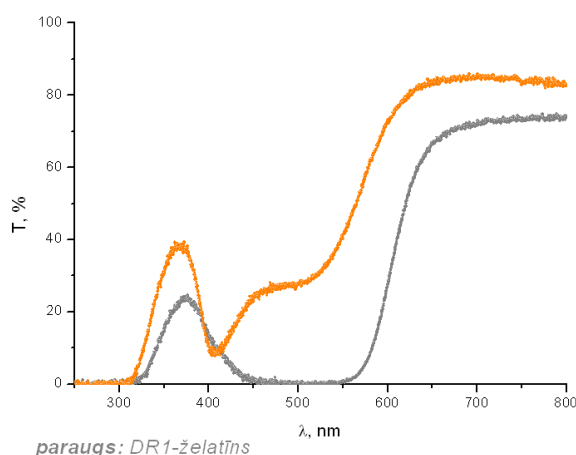
9. “Saimnieks-viesis” sistēma

“Saimnieks viesis” sistēma būtiski atšķiras no funkcionāliem polimēriem gan pēc sastāva, gan pēc efektivitātes. Azosavienojums un polimērs sistēmā atrodas maisījuma veidā, nevis ir kovalenti saistīti kā tas bija funkcionālos polimēros. Sastāva atšķirības dēļ funkcionālos polimēros un „saimnieks-viesis” sistēmā ir novērojamas būtiskas hologrāfiskā ieraksta efektivitātes atšķirības. Tas ir izskaidrojams galvenokārt ar to, ka gaismas elektriskais lauks iedarbojas tikai uz azosavienojumiem, kuri veido mazāko masas daļu paraugā. Patī polimēra ķēde nepiedalās masas pārbīdes procesā, tāpēc iegūtie rezultāti ir sliktāki.

Tomēr ir tādi polimēri, kuros gaismas starojuma ietekmē notiek elektroķīmiskās reakcijas, vai notiek polimēra saraušanās vai izplešanās, kā tas piemēram ir pētītajās azoželatīna plēvēs.

9.1. Caurleidības spektru analīze

Uzsākot darbu pie azoželatīna plēvju izveides, par azosavienojumu tika izmantots Disperse Red 1. Tomēr pēc parauga izgatavošanas un tā izņemšanas no vakuumkamas, tas savu krāsu dažu sekunžu laikā ($t \sim 10s$) mainīja no sarkanās un oranžu.



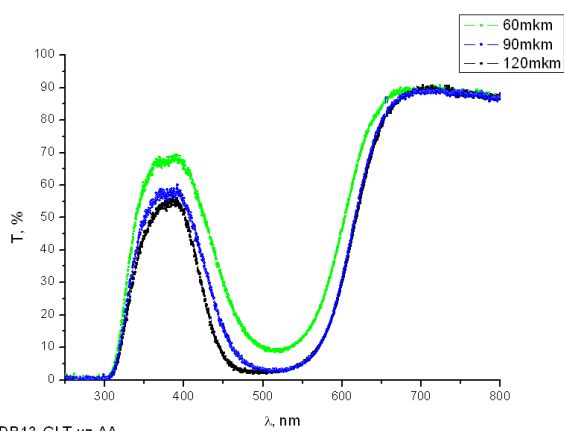
Att. 9.1.1. Dažāda biezuma DR1-želatīna plēvju caurlaidības spektri

Izskaidrojums šīm pārvērtībām ir tāds, ka želatīns gaisa klātbūtnē ļoti strauji oksidējas. Oksidēšanas procesā mainās iekšējā pH vide [124], līdz ar to mainās arī DR1 molekulu konfigurācija un pārbīdās spektrs.

Šī iemesla dēļ DR1 netika izmantots turpmākiem pētījumiem, jo nevarēja iegūt paraugus ar nemainīgām īpašībām.

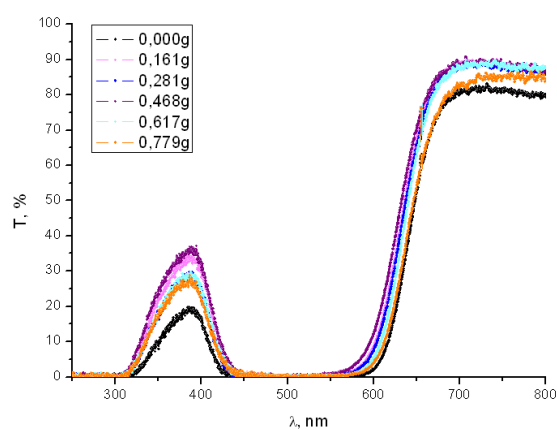
DR1 krāsviela tika nomainīta uz DR13.

DR13 krāsviela nebija tik jutīga pret pH vides izmaiņām un spektra izmaiņas pēc parauga izņemšanas no vakuumkameras nebija novērojamas. Trans izomēra maksimālā absorbcija atradās ap $\lambda = 500$ nm. Plēvēm, kas tika taisītas, par šķīdinātāju izmantojot etiķskābi, absorbcija diapazonā no $\lambda = 300 - 450$ nm ir mazāka, bet paraugiem uz DMSO absorbcija šajā apgabalā ir krietni lielāka (att. 9.1.2. un att. 9.1.3.). To nosaka plēves pH vide un no tā izrietoša DR13 konfigurācija. Acīmredzot, skābākā vidē daļa trans izomēru pāriet cis stāvoklī. Par to liecina arī attēlā 9.1.3 caurlaidības spektri. Pievienojot azoželatīna maisījumam citronskābi, vide kļūst skābāka un caurlaidība diapazonā no $\lambda = 300 - 450$ nm palielinās [85;95;125].



DR13-GLT uz AA

Att. 9.1.2. Dažāda biezuma DR13-želatīna plēvju, kas taisītas uz etiķskābes, caurlaidības spektri.



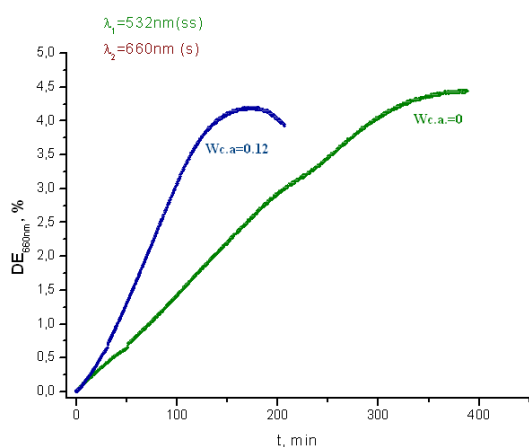
DR13-želatīns +cs

Att. 9.1.3. Dažāda biezuma DR13-želatīna plēvju, kas taisītas uz DMSO ar citronskābes pievienošanu, caurlaidības spektri.

9.2. Hologrāfiskā ieraksta kinētika

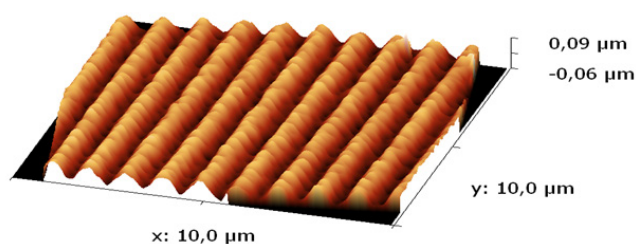
Hologrāfiskā ieraksta kinētika transmisijas režīmā azoželatīna plēvēs ir parādīta attēlā 9.2.1. Lai izveidotu režģi, tilpumā vai uz virsmas, azoželatīna plēvēm ir nepieciešamas ļoti lielas ekspozīcijas. Lai ierakstītu režģi līdz maksimālai difrakcijas efektivitātei DR13-želatīna uz DMSO plēvē nepieciešamas apmēram 6 h, kas nav potenciāla pielietojuma, mazas jutības dēļ (att. 9.2.2.).

Tomēr šo jutību var uzlabot. Tik liela ekspozīcija šajā plēvēs neieciešama, jo azoželatīna plēvei ir ļoti liela viskozitāte. Mainot pH-vidi, mainās arī želatīna īpašības; ja vide kļūst skābāka, želatīna viskozitāte samazinās. Šī iemesla dēļ azoželatīnam tika pievienota citronskābe. Tas samazināja ierakstam nepieciešamo ekspozīciju uz pusi, neradot zudumus difrakcijas efektivitātes vērtībās [85].



DR13-AI-GLT

Att. 9.2.1. Hologrāfiskā ieraksta kinētika azoželatīna plēvēs.



Att. 9.2.2. Virsmas reljefa režģa profils, kas ir iegūts DR13-želatīna plēvē. Ieraksta līkne uz att. 4.1.3. zaļā līkne.

Azoželatīna plēvēs veidojas tilpuma režģis, kam pamatā ir fotoinducētās dubultlaušanas un fotoinducētā dihroisma parādība. Uz virsmas veidojas salīdzinoši neliels virsmas reljefa režģis, kura maksimālais dziļums ir $h_{max}=25\text{ nm}$.

Refleksijas režīmā difrakcijas efektivitāte netika pētīta mazu virsmas reljefa režģa parametru vērtību dēļ [85;95].

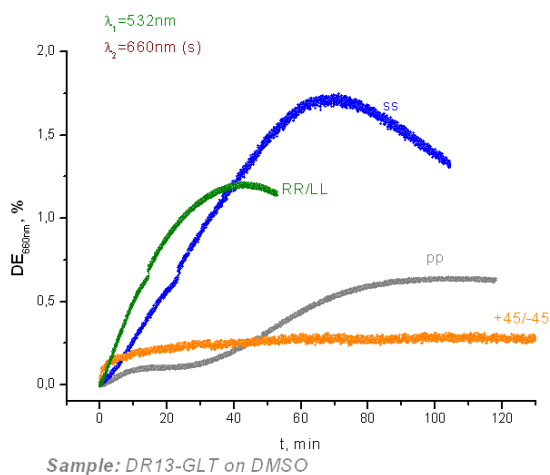
9.3. Polarizācijas ietekme

Azoželatīna plēvēs ierakstošo staru polarizācijas ietekme ir redzama attēlā 9.3.1. Novērotā atkarība ir krasi atšķirīga no tendences, kāda bija novērojama funkcionālos polimēros: vislabāk režģis veidojas ar polarizāciju, kas uz virsmas veido intensitātes sadalījumu – *ss*. Šajā gadījumā polarizācijas sadalījuma nav un masas pārbīdes process ir visneefektīvākais, tāpēc arī virsmas reljefa režģa veidošanās mehānismam jābūt citam.

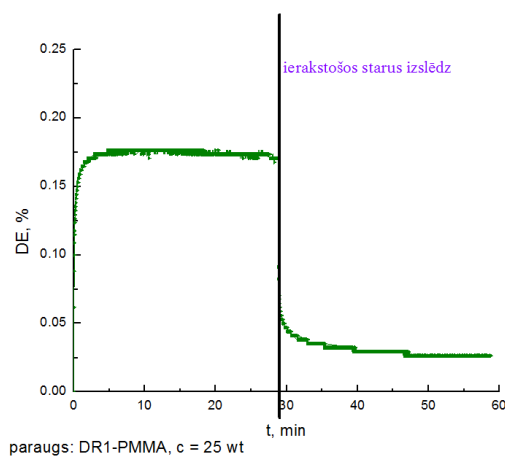
Pie intensitātes sadalījuma par režģa veidošanās procesu ir atkarīgs process, kam nav svarīgs elektriska lauka virziens, tikai apgaismojums daudzums, līdz ar to var secināt, ka gaismošanas laikā želatīnā notiek tilpuma izmaiņa apgaismotās vietās.

RR/LL polarizācija veido režģi ar mazāku efektivitāti, jo interferences ainas kontrasts (tab. 7.4.1) uz virsmas ir mazāks un želatīna tilpuma izmaiņa ir mazāk izteikta.

PP polarizācijā ir intensitātes sadalījums uz virsmas, gan elektriskā lauka virziens sekmē virsmas reljefa veidošanos, tāpēc ieraksta kinētikā parādās difrakcijas efektivitātes pārliekums – sākumā fotoinducētie procesi notiek azomolekulās, kas ātrāki un ar mazāku efektivitāti. Pēc lielākas ekspozīcijas notiek želatīna tilpuma izmaiņas intensitātes sadalījuma dēļ un veidojas otrs maksimums.



Att. 9.3.1. Ierakstošo staru polarizācijas ietekme uz režģa veidošanās procesu DR13-želatīna plēvē.



Att. 9.3.2. Hologrāfiskais ieraksts DR1-PMMA plēvē.

+45/-45 polarizācijas gadījumā intensitātes sadalījuma nav, bet ir polarizācijas sadalījums, kas pārbīda DR13 molekulas un veido polarizācijas režģi tilpumā, veidojot vāji izteiktu režģi kā tas arī ir raksturīgs „saimnieks viesis” sistēmai, kur

starojums ietekmē tikai azosavienojumu. Attēlā 9.3.2 redzams tipiskais hologrāfiskais ieraksts „saimnieks-viesis” sistēmā DR1-PMMA ar $\lambda = 532$ nm, polarizācija: +45/-45. Sākumā difrakcijas efektivitāte strauji pieaug – veidojas tilpuma polarizācijas režģis. Process ir ātrs, jo šis režģis veidojas *trans-cis* izomerizācijas un pagriešanas dēļ, kas ir ātrs process. tālāk seko lēnāks difrakcijas efektivitātes pieaugums, kad turpina veidoties virsmas reljefa režģis. Tālāk difrakcijas efektivitāte nemainās, jo režģis saglabājas tilpumā – to uztur pastāvošais elektriskais lauks un izveidojies virsmas reljefs, kas nedziest un neveidojas augstāks. Pēc ierakstošo staru izslēgšanas, novērojams difrakcijas efektivitātes kritums, jo pazūd polarizācijas režģis. Nav vairs elektriskā lauka, kas uztur azo-savienojumu noteiktu kārtību tilpumā, tāpēc to novietojums atkal kļūst haotisks. Difrakcijas efektivitāte nenokrīt līdz nullei, jo virsmas reljefa režģis ir paliekošs, bet polarizācijas režģis momentā arī nevar pazust, haotisks molekulu izvietojums veidojas pamazām, tāpēc novērojama pakāpeniska difrakcijas efektivitātes samazināšanās.

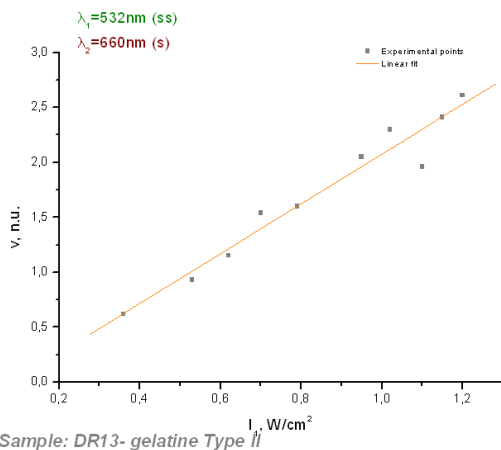
Ja mēs salīdzinām difrakcijas efektivitātes līknes, kas ir iegūtas DR13-želatīna un DR1-PMMA plēvēs ar +45/-45 polarizāciju līdz ierakstošo staru izslēgšanai, līkņu raksturs ir līdzīgs un arī vērtības tuvas, tāpēc var nonākt pie secinājuma, ka želatīns nepiedalās režģu veidošanā ar +45/-45 polarizāciju [95; 126].

9.4. Masas kustības virziens

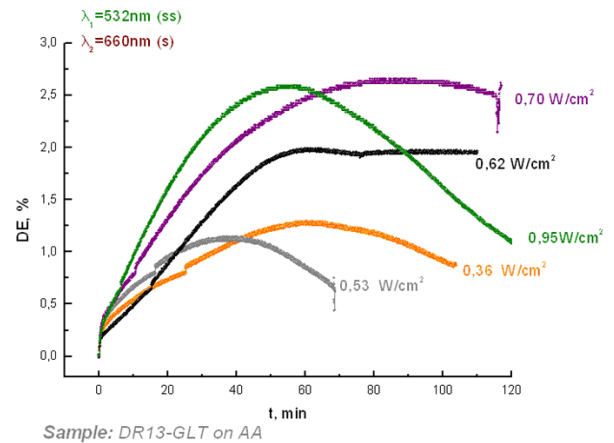
Azoželatīna plēvēs ir novērota no funkcionāliem polimēriem un mazmolekulāriem organiskiem stikliem atšķirīga ierakstošo staru polarizācija ietekme uz virsmas reljefa režģa veidošanās procesu, tāpēc arī ir paredzams, ka masas kustības virziens šajos paraugos būs atšķirīgs.

Tiešie mērījumi masas kustības virzienam netika taisīti, bet, ņemot vērā to, ka režģi veido intensitātes modulācija, tad var secināt, ka kalniņš veidojas *s* polarizācijas apgaismotajā apgabalā. Par šo apgalvojumu liecina arī tāds aspekts, ka ieraksta kinētikā (att. 9.2.1.), nolasot difrakcijas efektivitāti transmisijas režīmā ar *s* polarizētu staru, ieraksta sākumā nav novērojams difrakcijas efektivitātes kritums, tāpēc, saskaņā ar 5.5 nodaļā rakstīto, kalniņam jāveidojas vietā, kuru apgaismo *s* polarizācija. Tāpat tas saskan ar pieņēmumu un literatūrā pausto [125], ka želatīna tilpums starojuma ietekmē palielinās.

9.5. Ierakstošo staru intensitātes ietekme



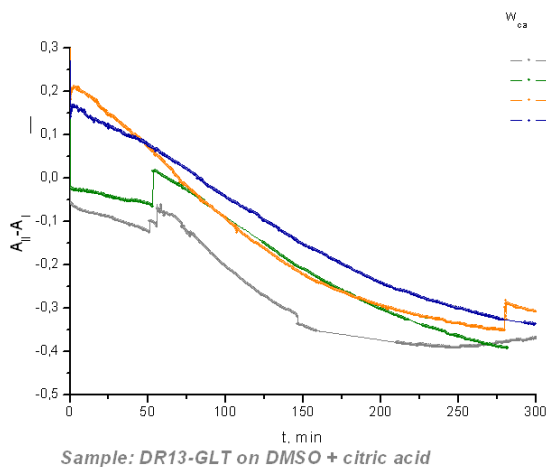
Att. 9.5.1. Ierakstošo staru intensitātes ietekme uz režģa veidošanās ātrumu DR13-želatīna plēvē.



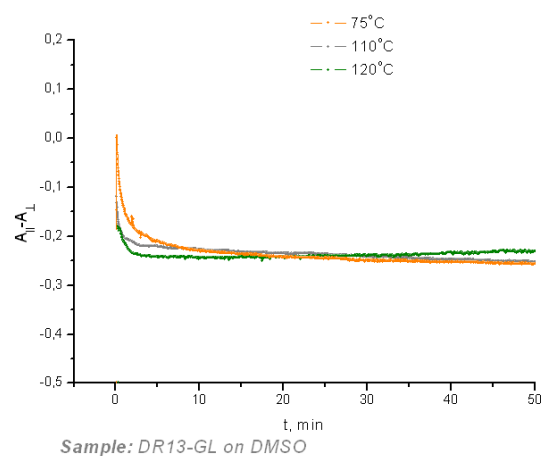
Att. 9.5.2. Ierakstošo staru intensitātes ietekme uz ieraksta difrakcijas efektivitāti DR13-želatīna plēvē.

Ierakstošos staru intensitātes ietekmei uz režģa veidošanās ātrumu ir lineārs raksturs (att. 9.5.1.). Jo lielāka ir saņemtā apgaismojuma intensitāte, jo ātrāk var notikt želatīna tilpuma izmaiņas. Intensitātes palielināšana atstāj ietekmi arī uz maksimāli iegūstāmu difrakcijas efektivitāti (att. 9.5.2.). Jo mazāka intensitāte, jo mazāka ir iegūstāmā difrakcijas efektivitāte. Difrakcijas efektivitātes atkarībai no pievadītās intensitātes nav lineārs raksturs, jo tā ir atkarīga no diviem procesiem – tilpuma režģa un virsmas reljefa režģa veidošanās.

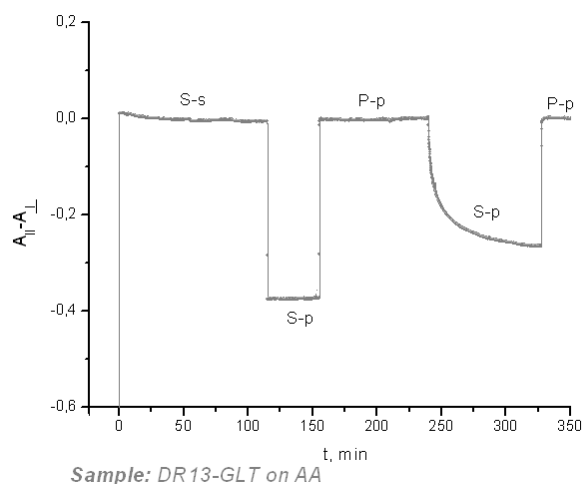
9.6. Fotoinducētais dihroisms



Att. 9.6.1. Fotoinducētais difroisms DR13-želatīna plēvēs uz DMSO pie dažādām citronskābes masas daļām.



Att. 9.6.2. Fotoinducētais difroisms DR13-želatīna plēvēs uz DMSO pie dažādām karsēšanas temperatūrām.



Att. 9.6.3. Fotoinducētais dihiroisms DR13-želatīna plēvē uz etiķskābes.

Fotoinducētā dihiroisms mērīšana ar eksperimentālu iekārtu, kas ir parādīta att. 5.3.1., tika veikta dažādos azoželatīna paraugos: DR13-želatīns uz DMSO ar citronskābi, uz etiķskābes un uz karsēta DR13-želatīna uz DMSO.

Attēlā 9.6.1 ir parādītas fotoinducētā dihiroisma vērtības DR13-želatīna uz DMSO ar pievienotu citronskābi. Citronskābe rada skābu vidi, kas samazina želatīna viskozitāti un padara materiālu mīkstāku. Palielinot citronskābes saturu paraugā, fotoinducētais dihiroisms samazinās, bet ap $w=0.35$ citronskābes masas daļām maina savu zīmi – kļūst negatīvs. Citronskābes saturs līdz $w=0.13$ masas daļām dod stabilu paraugu un dihiroisma izmaiņas ir vienmērīgas. Palielinot citronskābes saturu līdz $w=0.19$ masas daļās, pēc lielas ekspozīcijas, dihiroisma izmaiņu līknē parādās „lēcieni”, kuru skaits, palielinot citronskābes masas attiecību paraugā, palielinās, un tie parādās pie mazākām ekspozīcijām. Šie lēcieni var tikt izskaidroti ar to, ka gaismošanas laikā želatīna molekulu garums samazinās un tāpēc veidojas iekšējais spriegums, jo molekulām ir nepieciešams lielāks tilpums. Tā kā dihiroisma vērtības lēciena laikā atgriežas iepriekšējā pozīcijā, kad sakārtotības mērs tilpumā bija mazāks, var secināt, ka „lēciena” laikā notiek sprieguma atbrīvošana tilpumā.

Ja citronskābes masa daļa materiālā pārsniedz $w=0.4$ dihiroisma vērtības kļūst nestabilas un novērojami vairāki lielāki un mazāki „lēcieni”. Pie tik lielas citronskābes koncentrācijas novērojama arī citronskābes kristalizācija pēc parauga glabāšanas tumsā istabas temperatūrā, tāpēc ar tik lielu citronskābes koncentrāciju nevar iegūt stabilus ilgākā laika posma un optiski homogēnus paraugus.

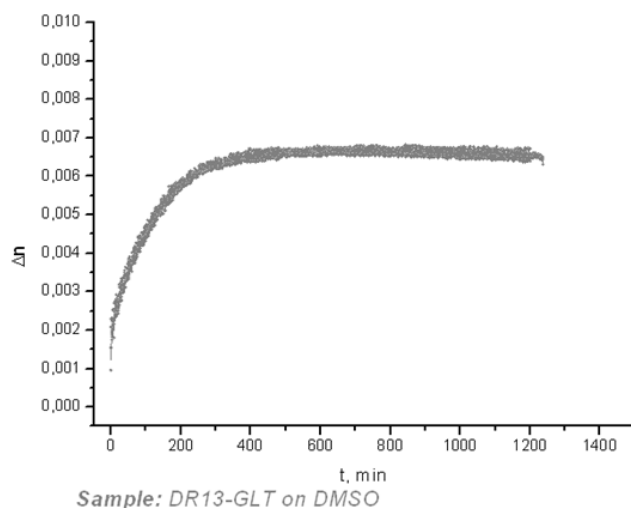
Ja DR13-želatīnam uz DMSO nepievieno citronskābi, plēve ir ļoti viskoza. Lai mazinātu viskozitāti, šķīdumu pirms uzklāšanas uz stikla pamatnes, karsēja 75°–120° C. Karsēšanas laikā želatīna ķēde samazinājās un līdz ar to arī materiāla viskozitāte kļuva mazāka. Palielinot temperatūru, samazinās fotoinducētā dihiroisma maksimālās vērtības sasniegšanas laiks, jo apgaismojumam nav jāpārrauj želatīna ķēde. Tomēr maksimāli iegūstāmā dihiroisma vērtība nemainās pie visām karsēšanas temperatūrām.

Attēlā 9.6.3. ir redzama dihiroisma vērtības izmaiņas eksperimenta laikā. Kamēr abiem stariem – nolasošam un ierosinošam ir viens polarizācijas virziens (*S-s* vai *P-p*), to caurlaidība ir vienāda. Kad nolasošā stara polarizācijas virziens tiek pagriezts perpendikulāri ierosinošam ($t \sim 115 \text{ min}$) redzams, ka paraugā ir fotoinducētais dihiroisms ar vērtību $D = -0.37$. Pagriežot ierosinošā stara polarizāciju par 90 grādiem (no *P* uz *S* $t \sim 250 \text{ min}$), fotoinducētais dihiroisms parādās lēnām, kas liecina, ka procesa pamatā ir ne tikai ātra *trans-cis* izomerizācija un azo-molekulu pārorientēšana, kas ir ļoti ātrs process, bet arī želatīna ķēdes saraušana noteiktā virzienā. Pēc ierosinošā stara polarizācijas virziena maiņas, iegūstāmā dihiroisma vērtība ir mazāka kā sākotnējā, jo materiāla tilpumā ir saglabājušās izmaiņas želatīna ķēdē pretējā virzienā [124-129].

9.7. Fotoinducētā dubultlaušana

Neskatoties uz to, ka azoželatīna plēvēs ir novērots fotoinducētais dihiroisms ar lielām vērtībām, fotoinducētā dubultlaušana šajā materiālā ir ar salīdzinoši mazām vērtībām – $\Delta n = 0.0065$ (att. 9.6.3.), kas ir simts reizi mazāk kā funkcionālos polimēros.

Mazas fotoinducētās dubultlaušanas vērtības ir arī viens no iemesliem, kāpēc virsmas reljefa veidošanās šajos materiālos nav izteikta.



Att. 9.6.3. Fotoinducētā dubultlaušana DR13-želatīna plēvē uz DMSO; ierosināta ar $\lambda_1 = 532$ nm, nolasīta ar $\lambda_2 = 634$ nm.

Fotoinducētās dubultlaušanas izmaiņas Δn sākumā pieaug strauji. Šajā momentā tilpumā notiek *trans-cis* izomerizācija un DR13 molekulu pārkārtošanās perpendikulāri gaismas elektriska lauka virzienam. Tālākās Δn izmaiņas izraisa želatīna ķēdes saraušana vienā virzienā, taču šis process nedod lielas fotoinducētās dubultlaušanas vērtības [85;95;127].

9.8. Kopsavilkums

Azoželatīna plēvēs ir novērojama maza virsmas reljefa veidošanās ar maksimālo dziļumu $h_{max} = 25$ nm. Virsmas reljefa režģa veidošanās mehānisms ir vienkāršs – tā ir želatīna tilpuma palielināšanās starošanas laikā. Par to liecina tas, ka virsmas reljefs veidojas tikai rakstot ar ierakstošiem stariem, kuriem ir intensitātes modulācija uz virsmas – ss.

Tilpumā hologrāfiskā ieraksta laikā veidojas tilpuma režģis, kas ir azomolekulu izomerizācijas un želatīna balināšanas efekts.

Azoželatīna plēvēs ir novērots labs fotoinducētais dihroisms, bet mazas fotoinducētās dubultlaušanas vērtības.

Azoželatīna plēves ir viegli izgatavojamas, izejmateriāli nav toksiski, ir lēti un plaši izplatīti. Plēvju izgatavošanai nav nepieciešamas speciālas ķīmijas laboratorijas; tās ir iespējams izgatavot pat mājas apstākļos.

Tomēr režģus ar lielām difrakcijas efektivitātēm iegūt azoželatīna plēvēs neizdevās, kaut arī izdevās būtiski palielināt plēvju jutību, radot skābu vidi materiālā.

Nobeigums

Darbā ir apkopoti eksperimentāli rezultāti par vairākiem materiāliem, kurus var izmantot tiešajam un tilpuma hologrāfiskajam ierakstam, dažādu difraktīvi optisku elementu izstrādei. Darbā tiek apskatīta materiālu sintēze un plāno kārtiņu izgatavošanas tehnoloģijas; runāts par ieraksta kinētiku funkcionālos polimēros, mazmolekulāros organiskos stiklos un „saimnieks-viesis” sistēmā uz azobenzola bāzes, un kā tas saskan ar virsmas reljefa dziļumu, noskaidrota polarizācijas ietekme uz režģa veidošanās procesu. Parādīts, ka virsmas reljefa dziļumu ietekmē izmantotās plēves biezums, un ka ir optimāls plēves biezums maksimāli augstam režģim. Parādīts, ka masas kustības virzienu ir iespējams noskaidrot pēc difrakcijas efektivitātes izmaiņām laikā transmisijas režīmā, izmantojot dažādi polarizētus nolasošos starus. Šai metodei nav nepieciešama papildus shēmu taisīšana un materiālu izlietojums. Apskatīta virsmas reljefa veidošanās pie dažādiem režģa periodiem un dažādām ierakstošo staru intensitātēm. Lai izprastu virsmas reljefa veidošanās mehānismu, tika pētīti fotoinducētie procesi materiāla tilpumā – fotoinducētā dubultlaušana un fotoinducēts dihroisms. Noskaidrots, ka režģa veidošanās process ir atkarīgs no daudzām materiāla īpašībām – virsmas brīvās enerģijas, spraiguma, fotoinducētās dubultlaušanas virziena, materiāla uzbūves no ķīmijas viedokļa; tāpat svarīgi ir izvēlēties pareizos ieraksta apstākļus – polarizāciju, intensitāti.

Pētītos materiālos iegūtā gaismas jutība vēl neapmierina prasības priekš plaši izmantojamiem hologrāfiskiem rezistiem, neskatoties uz to, darbā ir parādīts, ka arī pētītos materiālus ir iespējams izmantot māksliniecisku hologrammu ierakstam. Pētīto materiālu fotojutību ir iespējams palielināt ar fizikālām pastiprināšanas metodēm, tāpēc ir nepieciešami turpmāki pētījumi šajā jomā.

Galvenie rezultāti

- 1) ir izstrādāta plēvju sintēze un optimizēti hologrāfiskā ieraksta parametri azoepoksīdu savienojumā AAB:BADGE, kas ir viegli sintezējams, kuram piemīt laba fotojutība un fotoprocesi ir atkārtojami.

- 2) ir izpētīta virsmas reljefa veidošanās iespējamība funkcionālos polimēros, mazmolekulāros organiskos stiklos un „saimnieks-viesis” sistēmā uz azobenzola savienojumu pamata
- 3) ir aprakstīta netieša metode masas kustības virziena noteikšanai
- 4) ir aprakstīts virsmas reljefa veidošanās mehānisms.

Secinājumi

1. Virsmas reljefa režģis visefektīvāk veidojas materiālos, kur azohromofors ir kovalenti saistīts ar polimēra matricu.
2. Labākais no apskatītiem materiāliem ir azoepoksīds AAB:BADGE, kas tiek iegūts vienkāršā sintēzē un uzrāda labu fotojutību un efektīvu virsmas reljefa veidošanos.
3. Lai materiālā varētu veidoties virsmas reljefa režģis, materiālam jāpiemīt noteiktām īpašībām – jābūt fotoinducētais dubultlaušanai, jābūt mazai virsmas enerģijai.
4. Masas kustības virzienu var noteikt hologrāfiskā ieraksta laikā, ja ir zināms materiāla fotoinducētās dubultlaušanas zīme.
5. Pētīto materiālu jutība un maksimāliiegūtais virsmas reljefa dziļums ir apkopots tabulā

Materiāls	Jutība, J/nm ² ·cm ²	Maksimālais virsmas reljefa režģa dziļums pie $\Lambda=1\mu\text{m}$, h_{max} , nm
P(DR1-MA)	0,187	700
KRJ-8	0,145	750
IWK-2M	5-6	600
IWK-2D	5-6	600
B8	0,5	400
G-DR266	200	50
G-DR266	200	50
AAB:BADGE	0,91	500
azoželatīns	-	25

Aizstāvamās tēzes

1. Masas kustības virziens var būt noteikts netiešā veidā, pētot režģa difrakcijas efektivitātes monotonitāti laikā.
2. Masas transports virsmas reljefa režģa veidošanās laikā notiek materiālos, kuriem piemīt fotoinducētā dubultlaušanās īpašība.
3. Azoepoksīda AAB:BADGE savienojums ir perspektīvs materiāls priekš tiešā hologrāfiskā rezista vienkāršas sintēzes un labas fotojutības dēļ.

Izmantotā literatūra

- [1] Christopher Palmer, DIFFRACTION GRATING HANDBOOK, sixth edition, NEWPORT CORPORATION, 705 St. Paul Street, Rochester, New York 14605 USA, 2004, Chapter 1
- [2] Gratings: Theory and Numeric Applications, Evgeny Popov, editor (Institut Fresnel, CNRS, AMU, 2012)
- [3] Tomasz S. Tkaczyk, Field Guide to Microscopy, SPIE Field Guides Volume FG13, SPIE PRESS, Bellingham, Washington USA, 2010
- [4] Kurts Švarcs, Andris Ozols, Hologrāfija – revolūcija optikā, Izdevniecība „Zinātne”, Rīga, (1975)
- [5] Nicolas Bonod, Jerome Neauport, Diffraction gratings: from principles to applications in high-intensity lasers, Advances in Optics and Photonics, Vol. 8, No. 1, (2016)
- [6] P.L. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn: Appl. Phys. Lett. 66, 136 (1995)
- [7] C. Barrett, A. Natansohn, P. Rochon, Photoinscription of channel waveguides and grating couplers in azobenzene polymer thin films in Proc. SPIE- Int. Soc. Opt. Eng. 1997, 3006, 441-449
- [8] Aleksejeva, J., Teteris, J., Volume grating recording in acrylate-based photopolymers, Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, 2010, 47 (3), pp. 13-22
- [9] Guillaume Demésy, Frédéric Zolla, André Nicolet, and Mireille Commandré, Versatile full-vectorial finite element model for crossed gratings, Optics Letters, Vol. 34, Issue 14, pp. 2216-2218, (2009)
- [10] Ying Liu ; Guozheng Yao ; Lili Zhao, Visible light stealth based on 2D holographic antireflection coatings, Proc. SPIE 9277, Nanophotonics and Micro/Nano Optics II, 92771D (2014)
- [11] J. Paterson, A. Natansohn, P. Rochon, C. L.Callender, L. Robitaille, Optically inscribed surface relief diffraction gratings on azobenzene-containing polymers for coupling light into slab waveguides Appl. Phys. Lett., 1996, 69, 3318-3320.

- [12] C. Barrett, A. Natansohn, P. Rochon, Photoinscription of channel waveguides and grating couplers in azobenzene polymer thin film in Proc. SPIE- Int. Soc. Opt. Eng. 1997, 3006, 441-449.
- [13] M. C. Hutley and D. Maystre, "Total absorption of light by a diffraction grating," Opt. Commun. 19, 431-436 (1976)
- [14] Alexei L. Glebov, Oleksiy Mokhun, Alexandra Rapaport, Sébastien Vergnole, Vadim Smirnov, Leonid B. Glebov, Volume Bragg Gratings as Ultra-Narrow and Multiband Optical Filters, Proc. of SPIE Vol. 8428 84280C-1 (2012)
- [15] A. Natansohn, P. Rochon, Photoinduced motions in azobenzene-based amorphous polymers: possible photonic devices, Adv. Mater, 1999, 11, 1387-1391.
- [16] N.K. Viswanathan, D.Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S.K. Tripathy, Surface relief structures on azo polymer films, J. Mater. Chem., 1999, 9, 1941-1955
- [17] H. Baac, J.-H. Lee, J.-M. Seo, T. H. Park, H. Chung, S.-D. Lee, S. J. Kim, Submicron-scale topographical control of cell growth using holographic surface relief grating, Mater. Sci. Eng. C, 2004, 24, 209–212
- [18] S. Yang, K. Yang, L. Niu, R. Nagarajan, S. Bian, A. K. Jain, J. Kumar, Patterning of substrate using surface relief structures on an azobenzene-functionalized polymer film, Adv. Mater., 2004,16, 693-696.
- [19] K. Munakata, K. Harada, M. Itoh, S. Umegaki, T. Yatagai, A new holographic recording material and its diffraction efficiency increase effect: the use of photoinduced surface deformation in azo-polymer film, Opt. Commun., 2001, 191, 15-19.
- [20] X. T. Li, A. Natansohn, P. Rochon, Photoinduced liquid crystal alignment based on a surface relief grating in an assembled cell, Appl. Phys. Lett., 1999, 74, 3791-3793.
- [21] D. Dantsker, J. Kumar, S. K. Tripathy, Optical alignment of liquid crystals, J. Appl. Phys., 2000, 87, 4318-4325.
- [22] K. Munakata, K. Harada, N. Yosikawa, M. Itoh, S. Umegaki, T. Yatagai, Direct fabrication methods of surface relief electro-optic gratings in azo-polymer films, Opt. Rev.,1999, 6, 518-521.

- [23] K. Munakata, K. Harada, H. Anji, M. Itoh, T. Yatagai, S. Umegaki, Diffraction efficiency increase by corona discharge in photoinduced surface-relief gratings on an azo polymer film, *Opt. Lett.*, 2001, 26, 4-6.
- [24] Y. L. Che, O. Sugihara, C. Egami, H. Fujimura, Y. Kawata, N. Okamoto, M. Tsuchimori, O. Watanabe, Fabrication of surface relief grating with second-order nonlinearity using urethane-urea copolymer films, *Japanese J. Appl. Phys. Part 1, Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 1999, 38, 6316–6320.
- [25] F. L. Labarthe, J. L. Bruneel, T. Buffeteau, C. Sourisseau, Chromophore orientations upon irradiation in gratings inscribed on Azo-dye polymer films: a combined AFM and confocal Raman microscopic study, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 6949-6960.
- [26] F. L. Labarthe, C. Sourisseau, R. D. Schaller, R. J. Saykally, P. Rochon, Chromophore orientations in a nonlinear optical azopolymer diffraction grating: even and odd order parameters from far-field Raman and near-field second harmonic generation microscopies, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 17059-17068.
- [27] F. L. Labarthe, C. Sourisseau, J. L. Bruneel, Spectroscopic linear and nonlinear optical characterization of azopolymer gratings inscribed on p(DR1M) thin films, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2006, 446, 81-88.
- [28] Kurt Schwartz, *The Physics of Optical Recording*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1993)
- [29] Christopher Palmer, *Diffraction grating handbook* Third edition, Richardson Grating Laboratory, New York, USA (1996) (IV nodała)
- [30] Gerhard K. Ackermann and Jürgen Eichler *Holography*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2007)
- [31] Richard Syms, *Practical Volume Holography*, Oxford University Press, Walton Street, Oxford, OX2 6DP, (1990) (Chapter 1)
- [32] Xiao Wu, Thi Thanh Ngan Nguyen, Isabelle Ledoux-Rak, Chi Thanh Nguyen and Ngoc Diep Lai, *Optically Accelerated Formation of One- and Two-Dimensional Holographic Surface Relief Gratings on DR1/PMMA*, *Holography – Basic Principles and Contemporary Applications*, Intech (2013), (Chapter 7)

- [33] SMART LIGHT-RESPONSIVE MATERIALS, Yue Zhao, Tomiki Ikeda, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009, p. 514
- [34] CRC HANDBOOK OF Organic Photochemistry and Photobiology SECOND EDITION, William Horspool Francesco Lenci, CRC Press LLC, United States of America, 2004 p. 2895, (Chapter 89)
- [35] H. M. Dhammika Bandara and Shawn C. Burdette, Photoisomerization in different classes of azobenzene, *Chem. Soc. Rev.*, 2012,41, 1809–1825
- [36] Host-guest chemistry, pieejams: https://en.wikipedia.org/wiki/Host-guest_chemistry
- [37] Da-Hui Qu, Qiao-Chun Wang, Qi-Wei Zhang, Xiang Ma, and He Tian*, Photoresponsive Host–Guest Functional Systems, *Chem. Rev.*, 2015, 115 (15), pp 7543–7588
- [38] Mitica Cezar Spiridon, Florica Adriana Jerca, Valentin Victor Jerca, Dumitru Mircea Vuluga, Dan Sorin Vasilescu, New side-chain azo-polymers for optical applications: Synthesis and characterization, *Proc. of SPIE Vol. 8545 85450M-1*
- [39] Valentin Victor Jerca, Florica Adriana Nicolescu, Adriana Baran, Dan Florin Anghel, Dan Sorin Vasilescu, Dumitru Mircea Vuluga, Synthesis and characterization of side-chain oxazoline–methyl methacrylate copolymers bearing azo-dye, *Reactive & Functional Polymers* 70 (2010) 827–835
- [40] Mitiță Cezar SPIRIDON, Florica Adriana JERCA, Valentin Victor JERCA, Dumitru Mircea VULUGA, Dan Sorin VASILESCU, NOVEL REACTIVE MONOMERS BEARING A PUSH-PULL AZO-MOIETY, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 76, Iss. 1, (2014) p. 1454 – 2331
- [41] Najun Li, Jianmei Lu, Qingfeng Xu, Lihua Wang, Synthesis and the third-order non-linear optical properties of new azobenzene-containing side-chain polymers, *Optical Materials* Volume 28, Issue 12, 2006, p. 1412–1416.
- [42] Yue Zhao and Jie He, Azobenzene-containing block copolymers: the interplay of light and morphology enables new functions, *Soft Matter*, 2009, 5, p. 2686–2693, (2009)
- [43] Oskar Nuyken, Richard Weidner, Graft and block copolymers via polymeric azo initiators, Volume 73/74 of the series *Advances in Polymer Science* pp 145-199 (2005)

- [44] E. Ishow, K. Nakatani, J. Delaire, L. Qiu, Novel Monomeric Amorphous Material for Second-Order NLO: The Low-Molecular-Weight Organic Glasses, Volume 100 of the series NATO Science Series, (2003), pp 475-482
- [45] J. Aleksejeva, J. Teteris, A. Tokmakovs, Azobenzene containing low-molecular weight organic glasses for optical recording, Physics Procedia 44 (2013) 19–24
- [46] Johannes Karl Fink, REACTIVE POLYMERS FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS, William Andrew Publishing, Norwich, NY 13815, 2005, p. 139-241
- [47] Epoxy Pieejams: https://en.wikipedia.org/wiki/Epoxy#Curing_epoxy_resins uz 18.08.2016
- [48] K.G. Yager, C.J. Barrett Current Opinion in Solid State and Materials Science 5 (2001) 487–494
- [49] D. Bublitz, B. Fleck, L. Wenke, Appl. Phys. B 72, 931–936 (2001)
- [50] C. Barrett, A.L. Natansohn, P.L. Rochon: J. Phys. Chem. 100, 8836 (1996)
- [51] P. Lefin, C. Fiorini, J.M. Nunzi: Pure Appl. Opt. 7, 71 (1998)
- [52] T.G. Pedersen, P.M. Johansen, N.C.R. Holme, P.S. Ramanujam, S. Hvilsted: Phys. Rev. Lett. 80, 89 (1998)
- [53] J. Kumar, L. Li, X.L. Jiang, D.Y. Kim, T.S. Lee, S. Tripathy: Appl. Phys. Lett. 72, 2096 (1998)
- [54] D.Y. Kim, S.K. Tripathy, L. Li, J. Kumar: Appl. Phys. Lett. 66, 1166 (1995)
- [55] Jae-Dong Lee, Mi-Jeong Kim, and Tomonobu Nakayama, Langmuir 2008, 24, 4260-4264
- [56] K. G. Yager, C. J. Barret, Temperature modeling of laser-irradiated azopolymer thin films, J. Chem. Phys. 2004, 120, 1089-1096.
- [57] S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, W. Wirges, R. Gerhard-Multhaupt, Pyroelectrical investigation of the dipole orientation in nonlinear optical polymers during and after photoinduced poling, J. Appl. Phys., 1994, 76, 2627-2635
- [58] Philippe Lefin, Celine Fiorini, Jean-Michel Nunzi, Optical Materials 9 (1998) 323-328
- [59] Aleksejeva, J., Teteris, J., Latvian Journal of Physics and Technical Sciences Volume 47, Issue 3, 1 March 2010, Pages 13-22
- [60] Teteris, J., Aleksejeva, J., Gertners, U., IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 23, Issue 1, 2011, Article number 012002

- [61] Christopher J. Barrett and Almeria L. Natansohn, "Mechanism of Optically Inscribed High-Efficiency Diffraction Gratings in Azo Polymer Films" *J. Phys. Chem.*, 1996, 100 (21), pp 8836–8842
- [62] M. S. Ho and A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules* 1995,28, 6124-6127
- [63] K. Sumaru, T. Yamanaka, T. Fukuda, H. Matsuda, Photoinduced surface relief gratings on azo-polymer films: analysis by a fluid mechanics model, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75, 1878-1880.
- [64] K. Sumaru, T. Fukuda, T. Kimura, H.Matsuda, T. Yamanaka, Photoinduced surface relief formation on azopolmymer films:a driving force and formed relief profile, *J. Appl. Phys.*, 2002, 91, 3421-3430.
- [65] C. J. Barrett, P.Rochon, A.Natansohn, Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers, *J. Chem.Phys.*, 1998, 105,1505-1516.
- [66] Naydenova I, Nikolova L, Todorov T, Holme N, Ramanujam P, Hvilsted S. Diffraction from polarization holographic gratings with surface relief in side-chain azobenzene polyesters. *J Opt Soc Am B* 1998;15:1257
- [67] Pedersen T, Johansen P, Holme N, Ramanujam P, Hvilsted S. Mean-field theory of photoinduced formation of surface reliefs in side-chain azobenzene polymers. *Phys Rev Lett* 1998;80:89.
- [68] Klismeta. K., Teteris, J.,Aleksejeva, J., IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 49, Issue 1, 2013, Article number 012036
- [69] Baldus O, Zilker S. Surface relief gratings in photoaddressable polymers generated by cw holography. *Appl Phys B* 2001;72:425.
- [70] Kumar J, Li L, Jiang X, Kim D, Lee T, Tripathy S. Gradient force: the mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers. *Appl Phys Lett* 1998;72:2096.
- [71] Viswanathan N, Balasubramanian S, Li L, Tripathy S, Kumar J. detailed investigation of the polarization-dependent surface-relief- grating formation process on azo polymer films. *Jpn J Appl Phys* 1999;38:5928.
- [72] Bian S, Liu W, Williams J, Samuelson L, Kumar J, Tripathy S. Photoinduced surface relief grating on amorphous poly(4phenylazophenol) films. *Chem Mater* 2000;12:1585.

- [73] D. Anderson, L. Helezynski-Wolf, M. Lisak, V. Semenov, Features of modulational instability of partially coherent light: Importance of the incoherence spectrum, *Phys. Rev. E*, 2004, 69, 025601.
- [74] K. Yang, S. Yang, J. Kumar, Formation mechanism of surface relief structures on amorphous azopolymer films, *Phys. Rev. B*, 2006, 73, 165204.
- [75] Barada, D.; Fukuda, T.; Itoh, M.; Yatagai, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006, 45, 465.
- [76] Fukuda, T.; Barada, D. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006, 45, 470.
- [77] Xin Wang, Jaana Vapaavuori, Xiaoxiao Wang, Ribal Georges Sabat, Christian Pellerin, and C. Geraldine Bazuin, Influence of Supramolecular Interaction Type on Photoresponsive Azopolymer Complexes: A Surface Relief Grating Formation Study, *Macromolecules*, **2016**, 49 (13), pp 4923–4934
- [78] Chae Bin Kim, James C. Wistrom, Heonjoo Ha, Sunshine X. Zhou, Reika Katsumata, Amanda R. Jones, Dustin W. Janes, Kevin M. Miller, and Christopher J. Ellison, Marangoni Instability Driven Surface Relief Grating in an Azobenzene-Containing Polymer Film, *Macromolecules*, **2016**, 49 (18), pp 7069–7076
- [79] Z. Sekkat, Optical tweezing by photomigration, *Applied Optics*, Vol. 55, No. 2, (2016)
- [80] J. Aleksejeva, J. Teteris, Surface relief grating recording in azo polymer films, IOP conference series: Material Sciences and Engineering, Vol 49 (2013) 012024 doi:10.1088/1757-899X/49/1/012024
- [81] Aleksejeva, J., Gerbreders, A., Reinfelds, M., Photoinduced Birefringence in Azo-Dye Doped Polyurethane, *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 48(4), (2011), pp. 5-14.
- [82] J. Aleksejeva, A. Gerbreders, U. Gertners, M. Reinfelds, J. Teteris, Polarization holographic recording in Disperse Red1 doped polyurethane polymer film, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 23 (2011) 012006
- [83] Adam Szukalski, Karolina Haupa, Andrzej Miniewicz, and Jaroslaw Mysliwiec, Photoinduced Birefringence in PMMA Polymer Doped with Photoisomerizable Pyrazoline Derivative, *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 10007–10014
- [84] Beer-Lambert law Pieejams:
https://en.wikipedia.org/wiki/Beer%E2%80%93Lambert_law uz 05.02.2018

- [85] J. Aleksejeva, J. Teteris, Azodyed gelatin films for holographic recording, *Journal of Non-Crystalline Solids*, s 377 (2013) Pages 209–211
- [86] DT-MINI-2-GS, Pieejams: <https://oceanoptics.com/product/dt-mini-2-gs/> uz 05.02.2018
- [87] J. Teteris, M. Reinfelde, J. Aleksejeva, U. Gertners, Optical field-induced mass transport in soft materials, *Physics Procedia*, Volume 44, (2013), Pages 151-158.
- [88] J. Teteris, J. Aleksejeva U. Gertners, Photoinduced mass transport in soft materials, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 23 (2011) 012002
- [89] B.E. Saleh, M.C. Teich, *Fundamentals of optics*, A John Willey & Sons, Inc. Publication, 2007, ISBN: 978-0-471-35832-9, Chapter 3, p. 74-101
- [90] A. Gerbreders, J. Aleksejeva, U. Gertners, J. Teteris, The synthesis of different variants of azo-polyurethane polymers for optical recording, *JOAM*, Vol. 13, 11-12, Nov. (2011), p. 1559-1562
- [91] Leonid M. Goldenberg, Lazar Kulikovskiy, Olga Kulikovskaya and Joachim Stumpe, Extremely high patterning efficiency in easily made azobenzene-containing polymer films, *Mater. Chem.*, 19, 6103–6105, (2009)
- [92] Leonid M. Goldenberg, Lazar Kulikovskiy, Yuri Gritsai, Olga Kulikovskaya, Jaroslaw Tomczyk and Joachim Stumpe, Very efficient surface relief holographic materials based on azobenzene-containing epoxy resins cured in films, *J. Mater. Chem.*, 20, 9161–9171, (2010)
- [93] A. Gerbreders, A. Bulanovs, J. Mikelsone, K. Tarasovskis, E. Potanina, A. Vembris, J. Teteris, Photoinduced mass transport in low molecular organic glasses and its practical application in holography, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 421, 1 August 2015, Article number 17409, Pages 48-53
- [94] Elmars Zarins, Andrejs Tokmakovs, Zane Kalnina, Valdis Kokars, Martins Rutkis, Andris Ozols, Peteris Augustovs, Kristine Lazdovica, Valdis Kampars, Thermal, glass-forming, nonlinear optical and holographic properties of "push-pull" type azochromophores with triphenyl moieties containing isophorene and pyranilidene fragments, *Proc. SPIE 8622, Organic Photonic Materials and Devices XV*, 86221H (6 March 2013); doi: 10.1117/12.2003085.
- [95] J. Aleksejeva, J. Teteris, Photoinduced Phenomena in Azo-Dyed Gelatin Films *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 38 012028 (2012)

- [96] Jussi Ojanen and Tapio T. Rantala, Electronic Structure and Absorption Spectrum of Disperse Red 1: Comparison of Computational Approaches, *The Open Chemical Physics Journal*, (2009), 2, 37-46
- [97] J. Aleksejeva, J. Teteris, Direct Surface Relief Patterning of Azo-polymers Films via Holographic Recording, „*Canadian journal of Physics*” 92(7/8): (2014), 842-844, 10.1139/cjp-2013-0598
- [98] A. Raicu Luca, L. Rocha, A.-M. Resmerita, A. Macovei, M. Hamel, A.-M. Macsim, N. Nichita, N. Hurduc, Rigid and flexible azopolymers modified with donor/acceptor groups. Synthesis and photochromic behavior, *eXPRESS Polymer Letters* 2011, 5(11), 959-969
- [99] Elmars Zarins, Aivars Vembris, Valdis Kokars, Martins Rutkis, Thermal and optical properties of 4H-pyran-4-ylidene fragment and bis-styryl and triphenyl groups containing derivatives, *Proc. of SPIE Vol. 9421 942105-1* (2014)
- [100] Kaspars Traskovskis, Kristine Lazdovica, Andrejs Tokmakovs, Valdis Kokars, Martins Rutkis, Modular approach to obtaining organic glasses from low-molecular weight dyes using 1,1,1-triphenylpentane auxiliary groups: Nonlinear optical properties, *Dyes and Pigments* 99 (2013) 1044-1050
- [101] Laser Beam Delivery to Tissue, Pieejams <https://www.aao.org/munnerlyn-laser-surgery-center/basic-laser-properties> uz 06.02.2018
- [102] H. Kogelnik, Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings, *Bell Syst. Tech. J.* 48, 2909 (1969).
- [103] Olga Kulikovska, Kati Gharagozloo-Hubmann, Joachim Stumpe, Bryan D Huey and Valery N Bliznyuk, Formation of surface relief grating in polymers with pendant azobenzene chromophores as studied by AFM/UFM, *Nanotechnology* 23 (2012) 485309 (14pp)
- [104] F. Lagugne Labarthe, T. Buffeteau, and C. Sourisseau, Azopolymer Holographic Diffraction Gratings: Time Dependent Analyses of the Diffraction Efficiency, Birefringence, and Surface Modulation Induced by Two Linearly Polarized Interfering Beams, *J. Phys. Chem. B*, 103, (1999), 6690-6699
- [105] E. R. A. Ferraz, G. A. Umbuzeiro, G. de-Almeida, A. Caloto-Oliveira, F. M. D. Chequer, M. V. B. Zanoni, D. J. Dorta, D. P. Oliveira, Differential toxicity of Disperse Red 1 and Disperse Red 13 in the Ames test, *HepG2*

- cytotoxicity assay, and *Daphnia* acute toxicity test. *Environmental Toxicology*, Oct;26(5): (2012) 489-97 DOI 10.1002/tox.20576
- [106] Akira Emoto, Hiroshi Ono, Nobuhiro Kawatsuki, Emi Uchida, Masaomi Kuwabara. Polarization Conversion in Polarization Holographic Gratings Formed in Photocrosslinkable Polymer Liquid Crystals, *A. Zojomo* 2, DOI: 10.2240/azojomo0212 (2006).
- [107] Ui-Jung Hwang, Jung-Sung Kim, Cha-Hwan Oh, Seok-Ho Song, Byoung-Choo Park and Pill-Soo Kim., Birefringence Grating and Surface Relief Grating on an Azo Polymer *J. of the Korean Phys. Soc.* 43(4), 629 (2003).
- [108] J. Aleksejeva, A. Gerbreder, M. Reinfelde, J. Teteris, Polarization holographic recording in azo-benzene doped polyurethane polymer films, *JOAM*, Vol. 13, 11-12, Nov. (2011), p. 1577-1580.
- [109] A Ozols, P Augustovs, K Kenins, V Kokars, E Zarins, K Traskovskis and D Saharov, Dark relaxation of holographic gratings in azobenzene and chalcogenide films, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*77(2015) 012018
- [110] A.Ozols, A.Belyaev, V.Kokars, P.Augustovs, K.Traskovskis, D.Saharov, Recording and self-enhancement of dynamic polarization gratings in degenerate four-wave-mixing geometry, *Proc. of SPIE* Vol. 9421, 942108 (2014)
- [111] Nataraja Sekhar Yadavalli and Svetlana Santer, In-situ atomic force microscopy study of the mechanism of surface relief grating formation in photosensitive polymer films, *J. Appl. Phys.* 113, 224304 (2013); doi: 10.1063/1.4809640
- [112] Akira Emoto, Emi Uchida and Takashi Fukuda, Optical and Physical Applications of Photocontrollable Materials: Azobenzene-Containing and Liquid Crystalline Polymers, *Polymers* (2012), 4, 150-186; doi:10.3390/polym4010150
- [113] Jintang Huang, Stefan Beckemper, Si Wu, Jing Shen, Qijin Zhang, Keyi Wanga and Arnold Gillner, Light driving force for surface patterning on azobenzene- containing polymer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 16150–16158
- [114] “Поверхностная энергия”, *Picejams*:
https://ru.wikipedia.org/wiki/Поверхностная_энергия, uz 12.02.2018

- [115] “Arc Length of a Curve using Integration” Pieejams:
<https://www.intmath.com/applications-integration/11-arc-length-curve.php> uz
 12.02.2018
- [116] Poprawa-Smoluch M, Baggerman J, Zhang H, Maas HP, De Cola L, Brouwer AM, “Photoisomerization of disperse red 1 studied with transient absorption spectroscopy and quantum chemical calculations.”, *J Phys Chem A*. 2006 Nov 2;110(43):11926-37.
- [117] Jussi Ojanen and Tapio T. Rantala, Electronic Structure and Absorption Spectrum of Disperse Red 1: Comparison of Computational Approaches, *The Open Chemical Physics Journal*, 2009, 2, 37-46
- [118] Dong Hoon Choi* and Suk Hoon Kang, “Dynamic Behavior of Photoinduced Birefringence of Copolymers Containing Aminonitro Azobenzene Chromophore in the Side Chain”, *Bull. Korean Chem. Soc.* 1999, Vol. 20, No. 10, p. 1186 – 1194
- [119] Yu Tokizane, Katsuhiko Shimatake, Yasunori Toda, Kazuhiko Oka, Masakatsu Tsubota, Satoshi Tanda and Ryuji Morita, Global evaluation of closed-loop electron dynamics in quasi-one-dimensional conductors using polarization vortices, *Optics Express* Vol. 17, Issue 26, (2009), pp. 24198-24207.
- [120] Cai, Li, Aihara, Zongwei, Shimizu, Ito and Gao, “Investigation on the three-dimensional light intensity distribution of the fringe patterns generated by a modified two-axis Lloyd's mirror interferometer” *Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing*, Vol.10, No.5 (2016)
- [121] C. Zhang, K. Khoshmanesh, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh, “Dielectrophoresis for manipulation of micro/nano particles in microfluidic systems”, *Anal Bioanal Chem* (2010) 396:401–420
- [122] T.B. Jones, “Basic theory of dielectrophoresis and electrorotation”, *IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine*, Volume: 22, Issue: 6, Nov.-Dec. (2003), p. 33 – 42
- [123] Kai F Hoettges, Jeremy W Dale and Michael P Hughes, “Rapid determination of antibiotic resistance in *E. Coli* using dielectrophoresis”, *Phys. Med. Biol.* 52(2007) 6001–6009
- [124] H. Firoozmand, D. Rousseau, Chapter 8 – Controlled phase separation for texture modification, A volume in Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, 2015, Pages 157–181

- [125] M. Oujja, E. Rebollar, C. Abrusci, A. Del Amo, F. Catalina, M. Castillejo, “UV, visible and IR laser interaction with gelatine”. *J. Phys. Conf. Ser.* 59 (2007) 571–574
- [126] Choktaweessap N, Rayanarakul K A, Aht-Ong D, Meechaisue C and Supaphol P, “Electrospun Gelatin Fibers: Effect of Solvent System on Morphology and Fiber Diameters” *2007 Polymer Journal* 29 622
- [127] Ivanov, M. & Eiju, T., “Azodye Gelatin Films for Polarization Holographic Recording” *OPT REV* (2001) 8: 315. <https://doi.org/10.1007/s10043-001-0315-y>
- [128] Solano C “Malachite green photosensitive plates”, *Applied Physics* 28, (1989) 3524
- [129] Vygovskii Yu N, Konop S P, Malov A N, Malov S N, “Photoinduced phase transitions in hologram recording in layers of dichromated gelatin” *Laser physics* 8 (1998) 901
- [130] Xiaogong Wang, *Azo Polymers, Synthesis, Functions and Applications*, Chapter 5, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017, ISBN 978-3-662-53424-3
- [131] O. Baldus, S.J.Zilker, Surface relief gratings in photoaddressable polymers generated by cw holography, *Appl. Phys. B* 72, 425–427 (2001) / Digital Object Identifier (DOI) 10.1007/s003400100531

Autora publikāciju saraksts

Promocijas darbā izmantotās publikācijas:

1. A. Gerbreders, A. Bulanovs, J. Mikelšone, K. Tarasovskis, E. Potanina, A. Vembris, J. Teteris, **Photoinduced mass transport in low molecular organic glasses and its practical application in holography**, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 421, 1 August 2015, Article number 17409, Pages 48-53,
2. A. Gerbreders, J. Aleksejeva, A. Bulanovs, A. Ogurcovs, E. Zarins, A. Tokmakovs, A. Vembris, **Optical properties of the low-molecular amorphous azochromophores and their application in holography**, Journal of Physics: Conference Series, June 2015, Volume 619, Issue 1, 17, Article number 012055
3. J. Aleksejeva, J. Teteris, „**Direct Surface Relief Patterning of Azo-polymers Films via Holographic Recording**”, „Canadian journal of Physics” 2014, 92(7/8): 842-844, 10.1139/cjp-2013-0598,
4. J. Aleksejeva, J. Teteris, **Surface relief grating recording in azo polymer films**
IOP conference series: Material Sciences and Engineering, Vol 49 (2013) 012024 doi:10.1088/1757-899X/49/1/012024,
5. K. Klismeta, J. Teteris, J. Aleksejeva, **Photoinduced mass transport in azo compounds**, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering Vol 49 (2013) 012036 doi:10.1088/1757-899X/49/1/012036
6. J. Aleksejeva, J. Teteris, A. Tokmakovs, **Azobenzene Containing Low-Molecular Weight Organic Glasses for Optical Recording**, Physics Procedia, Volume 44, (2013), Pages 19-24
7. J. Teteris, M. Reinfelds, J. Aleksejeva, U. Gertners, **Optical field-induced mass transport in soft materials**, Physics Procedia, Volume 44, (2013), Pages 151-158n
8. J. Aleksejeva, J. Teteris, **Azodyed gelatin films for holographic recording**, Journal of Non-Crystalline Solids, s 377 (2013) Pages 209–211
9. J. Aleksejeva, J. Teteris, **Photoinduced Phenomena in Azo-Dyed Gelatin Films**; IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 38 012028 (2012)

10. A. Gerbreders, J. Aleksejeva, U. Gertners, J. Teteris, **The synthesis of different variants of azo-polyurethane polymers for optical recording**, JOAM, Vol. 13, 11-12, Nov. (2011), p. 1559-1562
11. J. Aleksejeva, A. Gerbreders, M. Reinfelds, J. Teteris, **Polarization holographic recording in azo-benzene doped polyurethane polymer films**, JOAM, Vol. 13, 11-12, Nov. (2011), p. 1577-1580.
12. Aleksejeva, J., Gerbreders, A., Reinfelds, M., Teteris, J., **Photoinduced Birefringence in Azo-Dye Doped Polyurethane**, Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, Volume 48, Issue 4, (2011) pp.5-14
13. J. Teteris, J. Aleksejeva U. Gertners, **Photoinduced mass transport in soft materials** IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 23 (2011) 012002
14. J. Aleksejeva, A. Gerbreders, U. Gertners, M. Reinfelds, J. Teteris, **Polarization holographic recording in Disperse Red1 doped polyurethane polymer film** IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 23 (2011) 012006

Pārējās publikācijas:

15. J. Aleksejeva, J. Teteris, **Ultraviolet holographic recording in photopolymers**; PHYSICA STATUS SOLIDI (c) 8: 2850–2853. (2011).
16. J. Aleksejeva, J. Teteris, **Volume grating recording in acrylate based photopolymers**; LJPTS, Volume 47, Number 3 / (2010),13-22
17. A.Gerbreders, J. Teteris, J. Aleksejeva, A. Danilovs. **Holographic recording in photohromechalcogenide composites**. Lithuanian Journal of Physics. 2010, Vol. 50. No. 1, pp. 47-53.
18. A. Gerbreders, E. Aleksejeva, A. Danilovs, J. Teteris, **Optical recording in spiropyran and polymer composite films**; JOAM, December (2009), Vol. 11, No. 12, 2155-2158
19. A. Gerbreders, J. Teteris, E. Aleksejeva, A. Danilovs, **Holographic recording in spiropyran-polymer and spiropyran-chalcogenide-polymer composite films**; LJPTS (2009), N 3, 23-30.

Dalība konferencēs

1. Developments in Optics and Communications, 21–23 March, 2016, Riga, Latvia, Oral presentation: „Direct holographic recording in azo-epoxy polymer films”, Abstract book: 12th International Young Scientist Conference „Developments in Optics and Communications”, Riga, Latvia, p. 9.
2. 10-я Международная конференция "ГолоЭкспо-2013". 17–18 september 2013, Maskava, Krievija. Poster: Surface relief grating formation in azo-dye containing functional polymers. Abstract book: "ГОЛОЭКСПО – 2013", "ГОЛОГРАФИЯ, НАУКА, ПРАКТИКА" 17-18 сентября 2013 г. стр.
3. The 25th International Conference on Amorphous and Non-crystalline Semiconductors *ICANS-25*, 18–23 August, 2013, Toronto, Canada, Poster: Direct Surface Relief Patterning of Azo-polymers Films via Holographic Recording. Abstract book: The 25th International Conference on Amorphous and Non-crystalline Semiconductors, Toronto, ON Canada, p.116.
4. 6th international conference amorphous and nanostructured Chalcogenides *ANC-6*, 24–28 June, 2013, Brasov, Rumania. Poster: Surface relief patterning in azo-dye containing organic polymers. Abstract book: „6th international conference amorphous and nanostructured Chalcogenides”, Brasov, Romania, June 24–28, 2013, p. 23.
5. Functional materials and nanotechnologies „*FM&NT 2013*” 21–24 April 2013, Tartu, Estonia. Poster: „Surface relief grating recording in azo-polymer films”. Abstract book: Functional materials and nanotechnologies, Tartu, 2013, p. 265.
6. „Open readings” 20–23 March, 2013, Vilnius, Lithuania, Oral presentation: „Holographic recording in azo polymer films”. Abstract book: Open readings-2013 20–23 March, Vilnius, Lithuania, p. 30.
7. Developments in Optics and Communications, 10–12 April, 2013, Riga, Latvia, Oral presentation: „Surface relief formation in azo-dyed polymers”, Abstract book: 9th International Young Scientist Conference „Developments in Optics and Communications”, Riga, Latvia., p. 70.
8. The international symposium on non oxide and new optical glasses 2012, 1–5 July, Saint-Malo, France. Poster: „Azo-dyed gelatin films for

- holographic recording”, autori: J. Aleksejeva, J. Teteris; Abstract book: The international symposium on non oxide and new optical glasses 2012, Saint-Malo, France, p. 275
9. Solid state chemistry 2012, 10-14 June, Pardubice, Czech Republic. Poster: „Azo-benzene containing low-molecular weight organic glasses for optical recording”, autori: J. Aleksejeva, J. Teteris, A. Tokmakovs; Abstract book: Abstract of Solid state chemistry 2012, Pardubice, Czech Republic, p. P-2
 10. Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science 2012, 14–19 May, Florence, Italy. Poster: „Volume and Surface Holographic Grating Recording in Azo-dyed Gelatine Films”, authors: J. Aleksejeva, J. Teteris; Abstract book: SURFINT-SREN III, 2012, Bratislava, Slovakia, p. 84.
 11. Functional materials and nanotechnologies 2012, 17–20 April, Riga, Latvia. Poster: „Photoinduced Phenomena in Azo-Dyed Gelatin Films”, autori: J. Aleksejeva, J. Teteris; Abstract book: Functional materials and nanotechnologies, 2012, Riga, Latvia, p. 178.
 12. Development in Optic and Communication 2012, 12–14 April, Riga, Latvia. Mutiskais referāts: „Photoinduced processes and holographic recording in azo-dyed gelatin films”, Autori: J. Aleksejeva, J. Teteris; Abstract book: Development in Optic and Communication 2012, Riga, Latvia, p. 50.
 13. Advanced Optical Materials and Devices, 28-31 August, 2011, Vilnius, Lithuania. Mutiskais referāts „Surface relief and polarisation grating formation in azo-dye containing polymer films”, autori: J. Aleksejeva, A. Gerbrederis, J. Teteris. Abstract book: Advanced Optical Materials and Devices AOMD-7, 2011, Vilnius, Lithuania, p. 10.
 14. 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, 21-26 August, 2011, Nara, Japan. Postera referāts „Polarization and Surface Relief Gratings in Disperse Red 1 Doped Polyurethane Thin Films” autori: J. Aleksejeva, A. Gerbrederis, U. Gertners, M. Reinfelds, J. Teteris. Abstract book: 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors ICANS-24, 2011, Nara, Japan p.169
 15. 5th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides, 26 June – 1 July, 2011, Bucharest-Magurele, Romania. Postera referāts „Polarization holographic recording in azo-benzene doped polyurethane

- polymer films” autori: J. Aleksejeva, A. Gerbreders, U. Gertners, M. Reinfelds, J. Teteris. Abstract book: International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides ANC-5, 2011, Bucharest-Magurele, Romania, p. 40.
16. Developments in Optics and Communications, 28–30 April, 2011, Riga, Latvia. Mutiskais referāts „Photoinduced birefringence in azo-dye doped polyurethane”, autori: J. Aleksejeva, A. Gerbreders, M. Reinfelds, J. Teteris, Abstract book Developments in Optics and Communications 2011, Riga, Latvia p.60.
 17. Functional materials and nanotechnologies, 5–8 April, 2011, Riga, Latvia. Postera referāts „Polarization holographic recording in Disperse Red 1 doped polyurethane polymer film”, autori: J. Aleksejeva, A. Gerbreders, U. Gertners, M. Reinfelds, J. Teteris. Abstract book: International Conference Functional materials and nanotechnologies 2011, Riga, Latvia, p. 108.
 18. International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications, August 15–20, 2010, Budapest, Hungary. Stenda referāts “Ultraviolet holographic recording in photopolymers”, autori: J. Aleksejeva, J. Teteris. Abstract book International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications (ICOOPMA-2010), 2010, Budapest, Hungary, p. 124.
 19. Developments in Optics and Communications, 23–25 April, 2010, Riga, Latvia. Mutiskais referāts „Holographic recording in organic polymers by UV laser light”, Abstract book Developments in Optics and Communications, 2010, Riga, Latvia, p.47.
 20. Developments in Optics and Communications, 24-26 April, 2009, Riga, Latvia. Mutiskais referāts „Volume grating recording in acrylate based photopolymers”, Abstract book Developments in Optics and Communications 2009, Riga, Latvia p.51.
 21. 16th International Symposium on Non oxide and New Optical Glasses, Montpellier, France, 2008; Stenda referāts “Surface-relief grating formation on organic and inorganic polymer films by UV holography”, autori: J. Aleksejeva, E. Laizane, I. Muzikante, J. Teteris. Abstract Book 16th International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses (ISNOG-2008), Montpellier, France, 2008, P56.

Vietējas konferences:

1. LU CFI 33. zinātniskā konference, 2017. g. 22.–24. februāris, Rīga, Latvija. Mutiskais referāts: „Fotoinducētu procesu izpēte azo-epoksīdu savienojumos”, autori: J. Aleksejeva, J. Teteris; Tēžu grāmata: Abstracts of the 33th Scientific Conference, 2016, Riga, Latvia, lpp. 8.
2. LU CFI 32. zinātniskā konference, 2016. g. 17.–19. februāris, Rīga, Latvija. Mutiskais referāts: „Tiešā ieraksta fotorezista izstrāde uz epoksīda polimēra bāzes”, autori: J. Aleksejeva, J. Teteris; Tēžu grāmata: Abstracts of the 32th Scientific Conference, 2016, Riga, Latvia, lpp. 24.
3. LU CFI 30. zinātniskā konference, 2014. g. 19.–21. februāris, Rīga, Latvija. Mutiskais referāts: „Virsmas reljefa veidošanās azo-savienojumos”, autori: J. Aleksejeva, J. Teteris; Tēžu grāmata: Abstracts of the 30th Scientific Conference, 2014, Riga, Latvia, lpp. 101.
4. LU CFI 29. zinātniskā konference, 2013. g. 20.–22. februāris, Rīga, Latvija. Mutiskais referāts: „Fotoinducēti procesi azo-krāsvielas saturošajos organiskajos polimēros”, autori: J. Aleksejeva, J. Teteris; Tēžu grāmata: Abstracts of the 29th Scientific Conference, 2013, Riga, Latvia, lpp. 14.
5. LU CFI 28. zinātniskā konference, 2012. g. 8.–10. februāris, Rīga, Latvija. Mutiskais referāts: „Fotoinducēti procesi azo-krāsvielu un bezūdens želatīna kārtiņās”, autori: J. Aleksejeva, J. Teteris; Tēžu grāmata: Abstracts of the 28th Scientific Conference, 2012, Riga, Latvia, lpp. 36.
6. LU CFI 26. zinātniskā konference. 2011. g. 14.–16. februāris, Rīga; Mutiskais referāts „Vektorhologrammu ieraksts organiskajos azo-polimēros”, autori: J. Aleksejeva, J. Teteris. 27. zinātniskās konferences tēzes, LU CFI, Rīga, lpp. 87.
7. LU CFI 26. zinātniskā konference. 2010. g. 17.–19. februāris, Rīga; ar mutisko referātu „Hologrāfiskais ieraksts UV fotopolimēros”, autori: J. Aleksejeva, J. Teteris. 26. zinātniskās konferences tēzes, LU CFI, Rīga, lpp. 21.
8. LU CFI 25. zinātniskā konference. 2009. g. 11.–13. februāris, Rīga; mutiskais referāts „Hologrāfiskais ieraksts organisko polimēru plānās kārtiņās UV diapazonā”, autori: J. Aleksejeva, A. Gerbreders, J. Teteris. 25. Zinātniskās konferences tēzes, LU CFI, Rīga, 2009.

9. LU CFI 24. zinātniskā konference. 2008. g. 20.–22. februāris, Rīga; mutiskais referāts „Virsmas reljefa veidošanās organiskos un neorganiskos polimēros ar UV hologrāfiju”, autori: J. Aleksejeva, J. Teteris, E. Laizāne. 24. zinātniskās konferences tēzes, LU CFI, Rīga, 2008, lpp. 50.
10. LU CFI 23. zinātniskā konference. 2007. g. 13.–15. februāris, Rīga; postera referāts „Hologrammu pašpastiprināšanās As-S-Se kārtiņās”, autori: J. Aleksejeva, M. Reinfelds, J. Teteris. 23. zinātniskās konferences tēzes, LU CFI, Rīga, 2007.

Pateicības

Vēlos pateikt paldies savam darba vadītājam Jānim Teterim par man veltīto laiku, sniegtām zināšanām un uzmundrinājumu promocijas darba rakstīšanas laikā. Tāpat sirsnīgs paldies esošiem un bijušiem kolēģiem – Mārai Reinfeldei, Andrejam Gerbrederam, Kristai un Elīnai, par diskusijām, kopīgiem mērījumiem, atbalstu.

Paldies arī vīram un ģimenei, par atbalstu un ticību manī.

Paldies par finansiālo atbalstu L'OREAL Latvijas stipendijai “Sievietēm zinātnē” ar UNESCO Latvijas Nacionālās komisijas un Latvijas zinātņu akadēmijas atbalstu, ESF, ERAF, LU CFI.

