ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ
МОЛДАВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи
У.Д.К. 621.315.592.539.213

МЕШАЛКИН АЛЕКСЕЙ ЮРЬЕВИЧ

ФОТО- И ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ КАРБАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ И ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

134.01 ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ

Диссертация

на соискание учёной степени доктора физических наук

Научный руководитель: АКИМОВА Елена Александровна
Доктор хабилитат физических наук, доцент

Автор: МЕШАЛКИН Алексей Юрьевич

КИШИНЕВ, 2025

INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Cu titlu de manuscris
C.Z.U. 621.315.592.539.213

MEȘALCHIN ALEXEI

PROCESE FOTO- ŞI ELECTRON-INDUSE ÎN STRUCTURI SUBŢIRI DIN POLIMERI CARBAZOLICI ŞI STICLE CALCOGENICE

134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Teză de doctor în științe fizice

Conducător științific: ACHIMOVA Elena
Doctor habilitat în științe fizice, conferențiar cercetător

Autorul: MEȘALCHIN Alexei

CHIȘINĂU, 2025

© Мешалкин Алексей, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ диссертации

АННОТАЦИЯ 6
ADNOTARE..... 7
SUMMARY 8
Перечень принятых сокращений 9
ВВЕДЕНИЕ…… 10
1. ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУРАХ И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ИЗ КАРБАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ 18
1.1 Халькогенидные стеклообразные полупроводниковые наноструктуры и тонкие пленки на основе светочувствительных карбазол-содержащих полимеров и их применения в качестве функциональных дифракционных структур 18
1.2 Методы записи дифракционных структур в средах на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников и светочувствительных карбазол-содержащих полимеров 26
1.2.1 Скалярная и поляризационная (векторная) голография 26
1.2.2 Электронно-лучевая запись 34
1.3 Методы исследования дифракционных структур на средах на основе халькогенидных стеклообразны полупроводников и светочувствительных карбазол-содержащих полимеров 35
1.3.1 Актуальные исследования кинетики записи голограмм с использованием формфактора 36
1.3.2 Спектральные и интерференционные методы исследования 40
1.4 Выводы к главе 1, цель и постановка задачи 43
2. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР 44
2.1 Методики получения многослойных структур из халькогенидных стеклообразных полупроводников 44
2.2 Методики синтеза, сенсибилизации и получения фоточувствительных пленок на основе карбазол-содержащих полимеров 50
2.3 Методики измерения и анализа оптических и физических параметров полученных тонких пленок и наноструктур 55
2.4 Выводы к главе 2 67
3. СКАЛЯРНЫЕ ФОТО- И ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУРАХ И В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ИЗ КАРБАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ 69
3.1 Формирование дифракционных структур с помощью скалярных фото- и электронно- стимулированных процессов в слоях халькогенидных стекол, в многослойных наноструктурах XC-Se и в карбазол-содержащих полимерах 69
3.2 Анализ дифракционной эффективности как степени модуляции параметров регистрирующей среды 94
3.3 Влияние формфактора и нелинейности на дифракционную эффективность записанных решеток. Дифракционный способ измерения динамического диапазона фотоотклика голографического фазового материала 102
3.4 Выводы к главе 3 116

4. ВЕКТОРНЫЕ ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУРАХ И В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ИЗ КАРБАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ 117
4.1 Поляризационная голографическая запись и исследование дифракционных структур 117
4.2 Формирование рельефных дифракционных структур, сформированных в карбазол-содержащем азополимере ПЭПК:ДО 122
4.3 Формирование дифракционных структур, сформированных в многослойных наноструктурах As_2S_3-Se 131
4.4 Реверсивная голографическая запись дифракционных структур, сформированных в многослойных наноструктурах As_2S_3-Se 137
4.5 Формирование топологических дифракционных элементов и синтезированных голограмм в тонких пленках азополимеров и многослойных структур халькогенидных стекол 144
4.6 Выводы к главе 4 148

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ 150

БИБЛИОГРАФИЯ 152

ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ 168

CURRICULUM VITAE 169

АННОТАЦИЯ

МЕШАЛКИН Алексей Юрьевич „Фото- и электронно-стимулированные процессы в тонкопленочных структурах карбазол-содержащих полимеров и халькогенидных стекол”, Диссертация на соискание ученой степени доктора физических наук Кишинев, Республика Молдова, 2025 год.

Структура диссертации: диссертация включает введение, 4 главы, общие выводы и рекомендации, библиографию из 221 наименований, 130 страниц основного текста, 104 рисунков, 9 таблиц. Результаты опубликованы в 28 научных публикациях.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, азополимер, наноструктуры, голографическая скалярная и векторная запись, дифракционная эффективность, поверхностный рельеф.

Цель работы: исследование роли скалярных и векторных процессов, возникающих в многослойных наноструктурах на основе халькогенидных стекол и в тонких пленках на основе карбазольных полимеров под воздействием фото- и электронного облучения, в создании многофункциональных дифракционных оптических элементов.

Задачи исследования: разработка и создание носителей записи на основе наномногослойных (НМС) структур из халькогенидных стекол (ХС) и тонкопленочных карбазолсодержащих полимеров (ТКП) для записи ДОЭ; исследование скалярных и векторных фотоиндуцированных явлений в НМС ХС и ТКП; исследование применимости скалярных и векторных фотоиндуцированных явлений в НМС ХС и ТКП для регистрации многофункциональных ДОЭ.

Научная новизна и оригинальность полученных результатов.

Разработана технология получения многослойного наноструктурированного носителя на основе ХС. Получен новый азополимерный тонкопленочный носитель ПЭПК-ДО. Показано, что оба разработанных носителя являются эффективными средами, как для скалярной, так и векторной голографической записи. Предложен метод измерения величины фотоотклика голографического материала по структурированной дифракционной картине.

Основная научная задача, решенная в диссертации, заключается в установлении роли скалярных и векторных фотоиндуцированных процессов записи многофункциональных ДОЭ на многослойных наноструктурированных носителях на основе ХС и тонкопленочных азополимерах ПЭПК-ДО.

Теоретическая значимость работы состоит в выяснении физических процессов взаимодействия материалов с оптическим и электронно-лучевым излучением. Исследован механизм скалярного и векторного взаимодействия света с материалом.

Прикладная значимость работы. Были получены ДОЭ для формирования оптических вихрей в высокой ДЭ и световых пучков заданной пространственной структуры. Метод поляризационной голографической записи, при котором формируются сингулярные световые пучки с различными топологическими зарядами, позволяет создавать многофункциональные ДОЭ на разрабатываемых регистрирующих средах.

Внедрение научных результатов. Запатентованный метод дифракционного анализа величины фазового фотоотклика фоточувствительлных материалов нашел применение в научно-исследовательской деятельности Лаборатории материалов для фотовольтаики и фотоники Института прикладной физики.

ADNOTARE

Alexei MEŞALCHIN „Procese foto- şi electron-induse în structuri subţiri din polimeri carbazolici şi sticle calcogenice". Teza de doctor în ştiinţe fizice, Chişinău, Republica Moldova, 2025.

Structura tezei. Teza constă din introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie ce include 221 de titluri, 130 de pagini de text de bază, 104 de figuri, 9 tabele. Rezultatele cercetărilor efectuate sunt expuse în 28 de lucrări științifice.

Cuvinte cheie: sticle calcogenice, azopolimer, nanostructuri, înregistrare holografică scalară și vectorială, eficiență de difracție, relief de suprafață.

Scopul lucrării: studiul proceselor foto- și electron-induse care au loc în nanostructurile multistrat pe bază de sticle calcogenice și în straturi subțiri pe bază de polimeri carbazolici pentru crearea elementelor optice de difracție (EOD) multifuncționale.

Obiectivele cercetării: Elaborarea și dezvoltarea de medii de înregistrare bazate pe nanostructuri multistrat din sticle calcogenice și straturi subțiri de polimeri carbazolici pentru înregistrarea EOD; studierea fenomenelor fotoinduse scalare și vectoriale în nanostructuri multistrat din sticle calcogenice și straturi subțiri de polimeri carbazolici; studierea aplicabilității fenomenelor fotoinduse scalare și vectoriale pentru înregistrarea EOD multifuncționale.

Noutatea şi originalitatea ştiinţifică a rezultatelor obţinute

A fost dezvoltată tehnologia de obținere a mediului nanostructurat multistrat pe bază de sticle calcogenice. A fost obținut un nou purtător fotopolimeric sub forma unui film subțire de PEPC-DO. S-a demonstrat că ambii purtători dezvoltați sunt medii eficiente atât pentru înregistrarea holografică scalară, cât și pentru cea vectorială. Se propune o metodă de măsurare a valorii de fotoreacție a materialului holografic dintr-un model de difracție structurat.

Soluționarea unei probleme științifice este stabilirea rolului proceselor de înregistrare fotoindusă scalară și vectorială a EOD multifuncționale în purtători nanostructurați multistrat pe bază de sticle calcogenice și straturi subțiri de azopolimeri PEPC-DO..

Semnificația teoretică a lucrării constă în elucidarea proceselor fizice de interacțiune a materialelor cu radiațiile optice și cu fascicule de electroni. Se studiază mecanismul interacțiunii scalare și vectoriale a luminii cu materialul.

Valoarea aplicată a lucrării. Au fost obținute EOD pentru formarea de vortexuri optice cu eficiență ridicată de difracție și fascicule de lumină cu o anumită structură spațială. Metoda de înregistrare holografică prin polarizare, în care se formează fascicule de lumină singulare cu sarcini topologice diferite, face posibilă crearea de EOD multifuncționale pe mediile de înregistrare dezvoltate.

Implementarea rezultatelor științifice: Metoda patentată de analiză prin difracție a fotoreacției de fază a materialelor fotosensibile poate fi aplicată la toate celelalte materiale noi și a găsit aplicare în activitățile de cercetare ale Laboratorului de Materiale pentru Fotovoltaică și Fotonică al Institutului de Fizică Aplicată.

SUMMARY

MEŞALCHIN Alexei „Photo- and electron-stimulated processes in thin-film structures of carbazole-containing polymers and chalcogenide glasses". Thesis for the degree of Doctor of Physics Sciences. Chisinau, Republic of Moldova, 2025.

Thesis contents: the thesis includes an introduction, 4 chapters, general conclusions and recommendations, a list of references of 221 titles, 130 pages of the main text, 104 figures, 9 tables. The results are published in 28 scientific papers.

Keywords: chalcogenide glasses, azopolymer, nanostructures, scalar and vector holographic recording, diffraction efficiency, surface relief.

The goal of the thesis: study of the role of scalar and vector processes that arise in multilayer nanostructures based on chalcogenide glasses and in thin films based on carbazole polymers under the influence of photo- and electron irradiation, in the creation of multifunctional diffractive optical elements.

The research objectives: research and development of recording media based on nanomultilayer (NML) structures based of chalcogenide glasses (CG) and thin-film carbazole-containing polymers (TCP) for recording DOE; study of scalar photoinduced phenomena in NMS CS and TCH; study of vector photoinduced phenomena in NMS CS and TCH; study of the applicability of scalar and vector photoinduced phenomena in NMS CS and TCP for recording multifunctional DOEs.

The novelty and the scientific originality of the work. A technology for advancing a multilayer nanostructured carrier based on CG has been developed. A new azopolymer thin film carrier PEPC-DO has been obtained. It is shown that both developed carriers are effective media for scalar and vector holographic recording. The manifestation of the form factor in determining the dynamic range of photoresponse in the study of the investigated recording media has been experimentally confirmed and a method of measuring the photoresponse value of holographic material by using a structured diffraction pattern has been proposed.

The main scientific problem solved in the thesis consists in the establishment the role of scalar and vector photoinduced recording processes of multifunctional DOEs on multilayer nanostructured carriers based on CG and thin-film azopolymers PEPK-DO.

The theoretical significance of the thesis consists in clarifying the physical processes of interaction of materials with optical and electron beam radiation. The mechanism of scalar and vector interaction of light with material was studied.

Applicative value of the dissertation. DOEs for the formation of optical vortices with high DE and light beams of a given spatial structure were elaborated. The method of polarization holographic recording, in which singular light beams with different topological charges are formed, makes it possible to create multifunctional DOEs using the recording media being developed.

Implementation of the scientific results. The patented method of diffraction analysis of the phase photoresponse's magnitude of photosensitive materials has found application in the research activities of the Laboratory of Materials for Photovoltaics and Photonics of the Institute of Applied Physics.

Перечень принятых сокращений

ХС - халькогенидное стекло

ДОЭ - дифракционный оптический элемент;

МНС - многослойная наноструктура

КП - карбазолсодержащий полимер

АП - азополимер

АСМ – атомно-силовая микроскопия

МСМ - магнитная силовая микроскопия

СЭМ - сканирующая электронная микроскопия

ДЭ – дифракционная эффективность

ДР - дифракционная решетка

ДС – дифракционная структура

ПРР - поверхностная рельефная решетка

ИК – инфракрасный

ЭПК- N-эпоксипропилкарбазол

ПЭПК - поли-N-эпоксипропилкарбазол

ПЭТПК - поли-N-эпитиопропилкарбазол

ПВК - поли(N-винилкарбазол)

DR1 - Disperse Red 1

DO3 - Disperse Orange 3

ФСП - фотоиндуцированные структурные превращения

КАМ - карбазолилалкилметакрилат

КЭМ - 2-(N-карбазолил)этилметакрилат

ОМА – октилметакрилат.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и значимость рассматриваемой темы.

Разработка новых активных и пассивных элементов фотоники, являющейся новой областью науки и техники, появившейся на стыке двух классических направлений: оптики и электроники, базируется на создании и применение новых оптических материалов и новых методов изготовления оптических элементов [1]. Дифракционная оптика обязана своим возникновением таким инструментам, как лазер и компьютер: создание дифракционных микроструктур потребовало применения специальных материалов и новых технологий формообразования поверхности. Среди основных преимуществ дифракционных оптических элементов (ДОЭ) в сравнении с объемными оптическими элементами являются, во-первых, поскольку ДОЭ тонкие и плоские, возможность сделать оптические системы более компактными, во-вторых, в одном ДОЭ можно объединить несколько элементов, выполняющих сложные функции, которые часто невозможно выполнить с помощью объемного оптического элемента.

Оптические элементы, включая линзы, призмы и волновые пластины, могут изменять световое поле, постепенно накапливая фазу за счет распространения в диэлектрических материалах, в которых заданы или специальная форма поверхности или распределение показателя преломления. Такие элементы были созданы и до сих пор широко используются, хотя их размер и вес не позволяют использовать их в приборах, требующих относительно небольшой оптики. Однако оптические устройства небольшого объема и многофункциональности становятся все более востребованными в связи с растущими современными требованиями науки и техники к скорости и мощности оптической обработки информации. Более современный подход к управлению фазой, так называемый «геометрический сдвиг фазы», который, помимо динамической фазы, возникающей из-за разности оптических путей, описывает взаимосвязь между изменением фазы и преобразованием поляризации при прохождении света через анизотропную среду. Значение «геометрической фазы», пропорциональное углу ориентации локальной оптической оси, зависит только от геометрических свойств, что делает соответствующие оптические компоненты плоскими, физически тонкими и устойчивыми к производственным допускам. Кроме того, состояние поляризации и волновой фронт передаваемой волны могут преобразовываться одновременно. Такие устройства, называемые «дифракционной

волновой пластинкой», обеспечивают множество уникальных фотонных применений и становятся эффективным способом минимизации и интеграции оптических компонентов [2]. Несмотря на наличие большой потребности в многофункциональных ДОЭ, т.е. обладающих и скалярными и векторными свойствами, проблема выбора материалов и соответствующих им методов записи, остается открытой.

Халькогенидные стекла по (ХС) являются важным классом аморфных материалов, используемых в качестве регистрирующих сред [3]. Их применение основано на их чувствительности к различным видам облучения, приводящее к стимулированным структурным изменениям в материале [4], что важно для более глубокого понимания природы этих стимулированных изменений и существенно расширит область их применения в качестве многофункциональных оптических материалов [5,6].

Известно, что в ХС наблюдаются как скалярные фотоиндуцированные явления (фотопотемнение, фоторефракция, фотолегирование), так и векторные (фотоиндуцированная анизотропия, фотоиндуцированная гиротропия, фотоиндуцированное светорассеяние), связанные с фотоиндуцированными структурными превращениями, созданием дефектов и диффузией атомов. С общей точки зрения основные эффекты облучения на ХС аналогичны известным радиационно-индуцированным превращениям, происходящим как на начальном уровне электронно-дырочного возбуждения, так и дальнейшим структурным превращениям, вызывающим те же физические и/или или химические изменения, включая оптические (потемнение и оптическая анизотропия), механические (размягчение) и геометрические эффекты (расширение или сжатие). Из-за аморфной структуры ХС изучение их структурных превращений требует создания наномасштабных структур, совместимых с наноразмерными размерами структуры ХС среднего порядка.

Большая исследовательская работа была сосредоточена на формировании наноструктур, подходящих для приложений микро/наноэлектроники и фотоники. Стекла здесь являются перспективным материалом по двум причинам. Во-первых, контроль наноструктур мог бы дать информацию о стекловидной структуре. Во-вторых, в отличие от кристаллических материалов, в которых можно создать атомно-контролируемые поверхности, аморфная структура неупорядочена на атомном уровне. Аморфная структура

не является ни периодической, как в кристалле, ни совершенно случайной, как в идеальном газе. В ХС существует два типа упорядочения:

1. ближний порядок с масштабами ≤0,5 нм (три параметра: координационное число атомов Z, длина связи r и валентный угол θ);

2. средний порядок с масштабами 0,5–3 нм (2D-листы, сохраняющие ближний порядок, связанные силами Ван-дер-Ваальса).

Несмотря на признание концепции среднего порядка, многие нерешенные вопросы, касающиеся структуры стекла и особенно влияния структуры на макроскопические свойства, все еще остаются.

Многослойные структуры представляют собой искусственные наноструктуры, которые изготавливаются с контролируемыми геометрическими параметрами и исследуются в виде тонких пленок. Это важно, поскольку изменения оптических параметров (синий сдвиг края фундаментального поглощения, квантовые состояния и люминесценция), а также проводимости и температуры плавления (стабильность) являются характерными и обычно изучаются в наноструктурах. Известно несколько подходов к расширению исследований слоев ХС в сторону наноструктур, особенно в нанослоистых многослойных структурах, но проблема зависимости фотоструктурных преобразований от искусственного наноструктурирования все еще остается актуальной. Кроме того, наноструктурирование ХС требуют химической обработки для формирования рельефа поверхности и не могут быть изготовлены путем одностадийной прямой лазерной записи.

В целях дальнейшего улучшения оптических характеристик данная работа направлена на разработку наноструктур из ХС, сочетая, таким образом, преимущества различных видов ХС и наноструктурные свойствапленки. Кроме того, наноструктурирование ХС позволяет использовать не только оптические, но и их поляризационные свойства, созданные искусственным структурированием. Это важно для голографического применения ХС, поскольку оно продвигает скалярную голографию в поляризационную область. В ХС наноструктурах наименьший объем, которым можно манипулировать, может быть достигнута не на атомном, а на наноуровне.

Другой класс материалов, широко используемый для регистрации ДОЭ, это светочувствительные полимеры. Основная структура полимера состоит из основной цепи и боковых групп. Атомы, которые ковалентно связаны и простираются от одного конца

полимера к другому, составляют основную цепь полимера (которая частосостоит из углерода и других атомов, таких как N, O или Si). Все остальные атомы являются частью боковых групп (H — самый простой из них, метильные (CH3), спиртовые (OH) группы, что приводит к широкому разнообразию полимеров).

Полимеры обычно являются пластичными материалами и, следовательно, могут относительно легко демонстрировать фотоиндуцированные смещения атомов и соответствующие изменения свойств. Основной процесс очень похож на то, что происходит в ХС: при фотоиндуцированном возбуждении заряд перераспределяется. В результате в структуре возникает новая поляризация, которая затем вызывает специфические атомные или молекулярные смещения. Оно может начаться с разрыва фотоэлектронной связи и последующей полимеризации.

Среди фотополимеров поли(N-винилкарбазол) (ПВК) стал предметом интенсивных исследований в последние 50 лет с момента открытия его фотопроводимости. Было установлено, что ПВК, сенсибилизированный подходящими акцепторами электронов (т.е. 2,4,7-тринитрофлуореноном, TNF), показывает достаточно высокий уровень фотопроводимости, чтобы его можно было использовать в практических приложениях. Карбазолсодержащие полимеры (КП) вызвали широкий интерес благодаря их потенциальному применению в таких областях, как оптическое хранение данных и обработка информации. В последнее десятилетие проблеме голографической записи в полимерах уделялось особое внимание, главным образом для защиты документов от фальсификации или подделки, и рельефографические методы оказались одним из решений этой проблемы.

Легированные фоточувствительные полимеры являются подходящими по свойствам, поскольку их можно адаптировать с помощью химической технологии для оптимального соответствия практическим потребностям за счет массопереноса полимерных цепей, который наблюдается в виде структуры поверхностной рельефной решетки.

Существует много общего в фотоструктурном поведении ХС и фотополимеров. Например, в обеих системах индуцированные изменения исчезают при температурах стеклования. Фотоиндуцированное двойное лучепреломление возникает в ХС и полимерах при освещении поляризованным и неполяризованным светом, а также заметные изменения объема, анизотропные деформации, текучесть и механические движения.

Другим аспектом, объединяющим ХС и легированные КП, является чувствительность как к лазерному, так и к электронному воздействию, а также способность прямой деформации поверхности под действием этих излучений.

Главной целью работы является выявление скалярных и векторных процессов, возникающих в многослойных наноструктурах на основе халькогенидных стекол и в тонких пленках на основе карбазольных полимеров под воздействием излучения, для создания многофункциональных дифракционных оптических элементов.

Научно-исследовательские задачи. Для достижения поставленной цели, следующие научные задачи должны быть решены:

1. Разработка и создание носителей записи на основе наномногослойных (НМС) структур из халькогенидных стекол (ХС) и тонкопленочных карбазолсодержащих полимеров (ТКП) для записи ДОЭ;

2. Исследование скалярных фотоиндуцированных явлений в НМС ХС и ТКП;

3. Исследование векторных фотоиндуцированных явлений в НМС ХС и ТКП;

4. Исследование применимости скалярных и векторных фотоиндуцированных явлений в НМС ХС и ТКП для регистрации многофункциональных ДОЭ.

Методы исследования.

Теоретическая часть диссертации была описана в результате исследования специализированной литературы из научных библиотек Молдовы, а также научных журналов «online».

Для достижения целей работы были использованы следующие методики:

- Для получения тонких пленок ХС и многослойных наноструктур из ХС применялся метод термического напыления в вакууме, который был компьютеризирован и модифицирован для одновременного напыления разных материалов из двух испарителей.
- Для получения фоточувствительных полимеров были сначала получены олигомеры в результате полимеризации мономеров исходных материалов, к которым были химически присоединены фоточувствительные азокрасители.
- Для исследования тонких пленок получаемых материалов применялись методы интерференционной микроскопии (компьютеризированный МИИ-4), оптической и Рамановской спектроскопии, визуальной («imaging») эллипсометрии.

▪ Для записи многофункциональных ДОЭ применялись методы скалярной и векторной голографической записи.

Научная новизна и оригинальность результатов. Разработана технология получения многослойного наноструктурированного носителя на основе ХС. Получен новый фотополимерный тонкопленочный носитель ПЭПК-ДО. Показано, что оба разработанных носителя являются эффективными средами, как для скалярной, так и векторной голографической записи. Предложен метод измерения величины фотоотклика голографического материала по структурированной дифракционной картине.

Основная научная задача, решенная в диссертации, заключается в установлении роли скалярных и векторных фотоиндуцированных процессов в записи многофункциональных ДОЭ на многослойных наноструктурированных носителях на основе ХС и тонкопленочных азополимерах ПЭПК-ДО.

Теоретическая значимость и прикладная ценность диссертации. Исследован механизм скалярного и векторного взаимодействия света с материалом. Показано, что метод поляризационной голографической записи, при котором формируются сингулярные световые пучки (оптические вихри) с различными топологическими зарядами, позволяет создавать многофункциональные ДОЭ на разрабатываемых регистрирующих средах. Это открывает новые перспективы для разработки и/или оптимизации широкого спектра практических приложений ДОЭ из данных материалов в оптоэлектронике и фотонике (дифракционная оптика, медицина, защитные технологии, голографические методы неразрушающего контроля, изобразительная голография и т. д.).

Научные результаты, представленные на защиту:

1. Разработан метод компьютерно-управляемого последовательного термического испарения в вакууме для создания носителей записи на основе наномногослойных структур из халькогенидных стекол в одном технологическом цикле с возможностью вариации толщины каждого монослоя в пределах нескольких нанометров. Технология позволяет наносить тонкие пленки с нанометровой толщиной монослоя от 0,005 мкм до общей толщины образца многослойной наноструктуры ~3,0 – 4,0 мкм.

2. Синтезирован ряд новых карбазол-содержащих соединений (ПЭПК, Т-ПЭПК, Т-ПЭПК:ГБ) на основе N-эпоксипропилкарбазола (ЭПК), в которые для повышения чувствительности были добавлены йодоформ (до 10 масс.%) и дисперс-оранжевый (до 50

масс.%). Для получения тонких пленок оптического качества из исследуемых фотополимеров были разработаны технологические карты полива тонких пленок из растворов на установке SCS Spincoat G3P-8.

3. Показано, что при скалярной голографической записи в тонких пленках ХС, ДР являются амплитудными, обусловленными фотоиндуцированными изменениями коэффициента поглощения и скалярного показателя преломления в объеме материала. В тонких пленках исследуемых фотополимеров скалярная голографическая запись приводит к образованию амплитудных ДР в объеме полимерной пленки. Для получения рельефа необходимо дополнительное травление.

4. Показано, что как при растровом, так и при графическом облучении электронным лучом МНС ХС-Se и тонких пленок фотополимеров, образуются амплитудно-фазовые ДР, обусловленные образованием электронно-дырочных пар в объеме образцов и “вспучивания”, т.е. изменения объема материала за счет большой энергии и глубины проникновения электронного облучения.

5. Предложен способ измерения величины фотоотклика голографического материала по структурированной дифракционной картине. Для гауссовых голограмм максимально достижимая ДЭ ограничивается эффектом формактора, который присущ как тонким, так и толстым решеткам.

6. Показано, что, как аналоговые, так и цифровые методы поляризационной голографической записи, формирующие сингулярные световые пучки (оптические вихри) с различными топологическими зарядами, позволяют создавать многофункциональные ДОЭ на разрабатываемых регистрирующих средах.

Апробация научных результатов: Результаты исследования были представлены на научных семинарах Института прикладной физики Молдавского Государственного Университета, а также на следующих конференциях:

6th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, September 20-23, 2023, Chisinau, Moldova; 14th International Conference on Physics of Advanced Materials, September 8 – 15, 2022, Dubrovnik, Croatia; 5th International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering, July 5-8, 2022, University of Aveiro, Portugal; 11th International Advances in Applied Physics &. Materials Science Congress, 17–23 October 2021, Muğla, Turkey; 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical

Engineering, 3–5 November, 2021, Chisinau, Moldova; XVII международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям, 8–9 сентября 2020, Москва, Россия; 9th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Ed. 9, 25-28 septembrie 2018, Chișinău, Moldova; 9th International Conference "Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies", 23 - 26 August 2018, Constanta, Romania.

Объем и структура работы: Диссертация включает введение, 4 главы, общие выводы и рекомендации, библиографию из 221 наименований, 138 страниц основного текста, 104 рисунков, 9 таблиц.

1. ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУРАХ И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ИЗ КАРБАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ.

1.1 Халькогенидные стеклообразные полупроводниковые наноструктуры и тонкие пленки на основе светочувствительных карбазол-содержащих полимеров и их применения в качестве функциональных дифракционных структур.

Материал, используемый для регистрации дифракционных структур, должен реагировать на внешнее воздействие (свет, электронный луч и др.) изменением своих оптических свойств. Так, например, показатель поглощения изменяется в амплитудно-модулирующих материалах в результате освещения, в то время как в фазово-модулирующих материалах изменяются толщина или/и показатель преломления под внешним воздействием. На практике, носитель записи можно рассматривать как комбинацию этих двух типов материалов.

К ХС относятся материалы, в состав которых входят халькогениды VI-ой группы периодической системы элементов: S, Se, Te в комбинации с элементами IV-ой и V-ой групп. Эти стекла, представителями которых являются сульфид, селенид и теллурид мышьяка (As_2S_3, As_2Se_3, As_2Te_3), обладают свойствами полупроводникови диэлектриков.

Особенностью стеклообразного состояния является сохранение ближнего порядка (в пределах 0,3 – 0,5 нм локальная атомная структура в кристаллах и аморфных средах одинакова). Для аморфных твердых тел с преимущественно ковалентными связями ближний порядок описывается локальными координационными многогранниками, например, пирамидальные структурные единицы AsS_3 в As_2S_3. В таком определении ближнего порядка отсутствует детальная информация об особенностях связывания таких локальных структурных единиц. Во многих аморфных материалах и, особенно в халькогенидных стеклах, порядок сохраняется и на расстояниях, больших, чем характеризующие ближний порядок. На основе этого был определен новый тип порядка – средний порядок, учитывающий особенности связывания основных структурных единиц. Область существования среднего порядка полагается в пределах 0,5 – 5 нм. Средний порядок определяется типом связывания структурных единиц, а также их относительной ориентацией. Для неупорядоченных сред характерно отсутствие дальнего порядка (трансляционной симметрии).

Открытые более 70 лет назад Б.Т. Коломийцем и Н.А. Горюновой, полупроводниковые свойства ХС стали предметом научных исследований во многих лабораториях мира. Состав ХС может быть выбран для адаптации оптических и физико-химических свойств, таких как коэффициент пропускания, коэффициент отражения, оптическая запрещенная зона, показатель преломления, химическая стойкость и т. д. для конкретного применения. Кроме того, ХС могут быть легированы дополнительными элементами (например, металлами, такими как Ag, Cu, Zn или редкоземельными элементами, такими как Nd, Yb и т. д.), чтобы обеспечить новые свойства и многофункциональность.

Однако большинство исследований проведено с пленками толщиной более 0,5–1 мкм. Исследование фотопотемнения в наноразмерных ХС дало противоречивые результаты. Хаяши и Мицуиси [7] наблюдали исчезновение фотопотемнения при комнатной температуре, когда толщина пленки As_2Se_3 была менее 50 нм. В то же время Эгучи и др. наблюдали фотоиндуцированные изменения прозрачности наноразмерных (65–200 нм) пленок As_2S_3 при ~80 К [8]. Наконец, Индутный и Шепелявый показали, что даже очень тонкие (0,7–2,5 нм) пленки As_2S_3, внедренные в прозрачные слои SiO, обладают существенным фотопотемнением при 80 К [9].

Многослойная система на основе ХС является на сегодняшний день наиболее изучаемой наноструктурой с фундаментальной и технологической точки зрения. Для изготовления тонких пленок ХС применяют различные методы осаждения: вакуумное термическое напыление, химическое осаждение из паровой фазы, центрифугирование и импульсное лазерное осаждение. В работе [10] авторы показали, что наноструктуры хорошего качества могут быть получены методами термического испарения и импульсного лазерного осаждения.

Целью работы [11] было формирование с помощью лазерного облучения и электронного пучка поверхностного рисунка на многослойных наноструктурах (МНС) на основе аморфных халькогенидов, состоящих из ~100 бислоев материалов, различающихся по химическому составу. Для сравнения свойств были выбраны структуры одного химического состава (AsS/Se), полученные разными методами, и структуры разного состава (AsS/Se vs. GeS/GeSe), изготовленные только импульсным лазерным осаждением. Выбор нанослоев на основе AsS/Se обусловлен хорошо описанными свойствами отдельных

компонентов. С другой стороны, нанослои GeS/GeSe были выбраны из-за их нетоксичности и более высоких температур стеклования, что важно с точки зрения их практического применения. Наиболее эффективное формирование геометрического рельефа с глубиной профиля до нескольких сотен нанометров и субмикронным пространственным разрешением было осуществлено на нанослойных пленках Se/As_2S_3 за счет, как предполагают авторы, вынужденной взаимной диффузии при облучении относительно низкоэнергетическими фотонами.

Чтобы связать изменения толщины нанослоев с изменениями оптических свойств МНС (показателя преломления и коэффициента пропускания), спектры пропускания измерялись in-situ во время их засветки. Примеры таких спектров до и после освещения приведены на рис. 1.1. Время освещения до достижения насыщения для образцов GeS/GeSe и AsS/Se составляло 3600 и 400 с соответственно. На рис. 1.1 отчетливо наблюдается сдвиг положения края поглощения в сторону более коротких волн, а также изменения амплитуд интерференционных полос, обусловленные изменением значений показателя преломления n (уменьшение ~4% в случае GeS/GeSe, увеличение на ~8% в случае нанослоев AsS/Se) из-за перемешивания слоев, индуцированного световым освещением. Значения оптической запрещенной зоны имеют те же значения (в пределах экспериментальной ошибки), что и для наномногослоев AsS/Se, а для GeS/GeSe авторы наблюдали увеличение на 0,14 эВ при освещении.

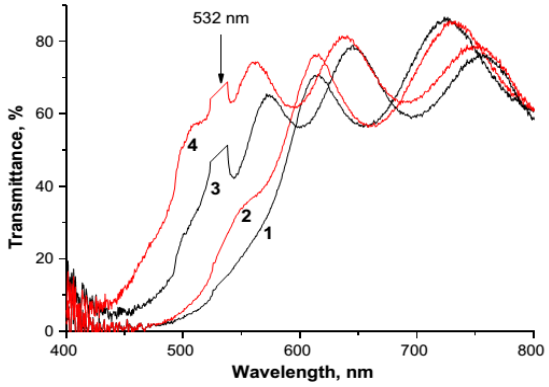


Рис. 1.1 Спектры пропускания МНС, полученной импульсным лазерным напылением до и после засветки: 1 - AsS/Se до засветки, 2 - AsS/Se после засветки; 3 - GeS/GeSe до засветки, 4 - GeS/GeSe после засветки. Длина волны засветки указана на рисунке [11].

С уменьшением толщины слоя многослойная структура имеет тенденцию к появлению «синего» смещения краев оптического поглощения (или оптической щели Eg), что часто интерпретируется как эффект квантовой ямы. Однако эффект может проявиться только тогда, когда длина свободного пробега электронов и/или дырок превышает толщину слоя. Синий сдвиг, возможно, появляется в результате нечетких границ слоев, которые, вероятно, определяют макроскопические свойства в более тонких слоистых структурах, поскольку в таких системах диффузия материала становится более очевидной.

ХС демонстрируют ряд заметных структурных и оптических изменений под воздействием как света, так и электронных лучей [12]. Среди этих явлений интерес представляют фотоиндуцированная диффузия и массоперенос в связи с возможными применениями ХС в дифракционной и интегральной оптике [13]. Несмотря на недостаточное понимание атомного механизма фотоиндуцированной диффузии [14], были изучены некоторые закономерности массопереноса, описывающие его кинетику при различных интенсивностях света [15]. Авторы предполагают, что он ускоряется. некоторыми структурными дефектами, созданными освещением [16]. Тогда облучение электронным пучком, возбуждающим электронную подсистему в ХС, подобно облучению светом с энергией запрещенной зоны, также должно приводить к ускорению массопереноса.

Другой класс материалов, широко используемый для дифракционной оптики, — фоточувствительные полимеры. В последние годы фотополимеры привлекли большое внимание исследователей как носители информации благодаря широкому спектральному диапазону оптической прозрачности, высокому разрешению, высокой чувствительности и низкой стоимости. Фотополимеры обычно представляют собой «soft» материалы и из-за фотоиндуцированных смещений атомов, изменяют свойства.

Поли(N-винилкарбазол) (ПВК) стал предметом интенсивных исследований в течение последних 50 лет с момента открытия Хёглем его фотопроводимости [17]. Интерес представляют карбазолсодержащие сополимеры [18], в частности, поли-N-винилкарбазол (ПВК), поли-N-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК) и сополимеры карбазолилалкилметакрилатов (КАМ), сенсибилизированные фотохромными добавками в качестве активаторов. В работе [18] исследованные материалы представляли собой сополимеры 2-(N-карбазолил)этилакрилатов (СЕМ), содержащие или не содержащие октилметакрилатные звенья (ОМА), синтезированные методом свободнорадикальной

полимеризации. Роль ОМА заключалась главным образом в оказании стабилизирующего действия на записываемую голограмму [18].

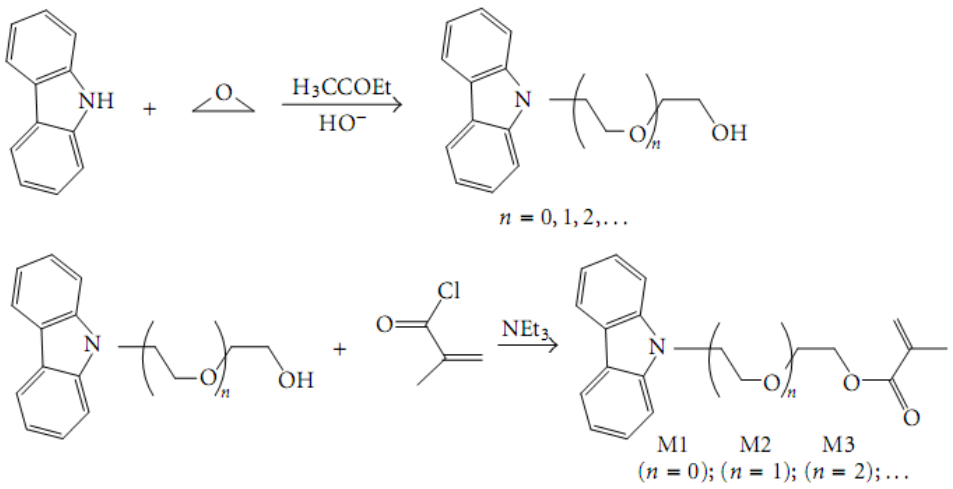


Рис. 1.2 Синтез мономеров, несущих карбазольное ядро.

Карбазолсодержащие полимеры могут быть использованы как для оптической, так и для электронно-лучевой записи. Для повышения фоточувствительности этих материалов важное значение приобретает их сенсибилизация. В настоящее время пленки ПЭПК используются для изучения механизма спектральной сенсибилизации фотопроводимости органических полупроводников [19]. В качестве спектральных сенсибилизаторов поли-N-эпоксипропилкарбазола используются различные красители и добавки (йодоформ, бромоформ или хлороформ, полигалогено-производные метана, полиметиновые и др. комплексы красителей) [20].

Полимеры содержащие азокрасители (азополимеры АП) представляют собой материалы, в которых молекулы азобензола связаны или диспергированы в полимерной матрице. Многие из своеобразных физических свойств этих материалов объясняются особой кинетикой, которая присуща молекулам азокрасителя, под воздействием УФ и видимого света. Поглощение фотонов с соответствующей энергией производит циклическим структурным переходам связи молекул между *транс*- и *цис*-изомерами. Поскольку эти два состояния существенно различаются с точки зрения их структуры и объема, фотоизомеризация азобензола сопровождается большим смещением на молекулярном уровне. Такое наноскопическое движение влияет на окружающую структуру и может быть значительно усилено за счет взаимодействия фоточувствительных единиц с

соответствующей окружающей матрицей. Такое движение фотоизомеризующихся молекул азобензола можно рассматривать как основное движение, происходящее на наноуровне в азополимере под действием света. В зависимости от структуры материала микроскопическое фотоиндуцированное движение может в конечном итоге вызвать ряд макроскопических эффектов, таких как коллективная перегруппировка молекул азобензола и структурная реконфигурация полимерной матрицы. Процесс фотополимеризации сопровождается изменением коэффициента поглощения и показателя преломления, что используется для голографии, как поляризационной (векторной), так и оптической (скалярной). Фотоизомеризация производных азобензола является нелинейным оптическим Вейгерта эффектом в азополимерах (оптическая анизотропия при взаимодействии с поляризованным светом), который обусловлен фотоселективностью и фотоориентацией молекул азополимера.

В статье [21] исследована связь между образованием поверхностных решеток в азополимере и масс-переносом в материале, который, в свою очередь, регулируется фотоориентацией азокрасителя. Для изучения локальной ориентации азобензольных групп внутри фоточувствительного полимера применялась поляризованная конфокальная рамановская спектроскопия

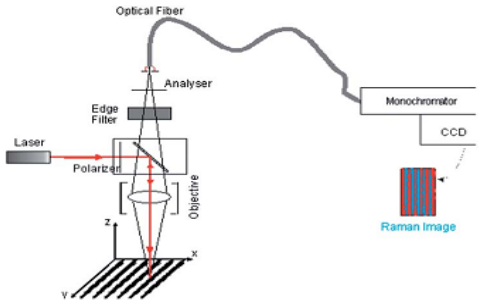


Рис. 1.3 Экспериментальная установка для измерения Рамановских спектров записанных решеток [21].

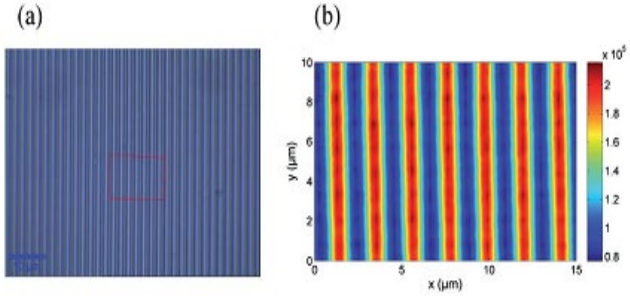


Рис.1.4 (а) Оптическое изображение решетки на АП пленке; (б) неполяризованное Рамановское изображение в области красного прямоугольникка на (а) [21].

Авторы работы делают вывод, что анизотропия, наведенная в образце, является результатом различных ориентационных распределений в разных областях решетки. Хотя общее выравнивание хромофоров едва выражено, перераспределение азокрасителя имеет

четкие особенности: ориентационное распределение хромофоров остается практически изотропным внизу решетки, в верхней области оно имеет асимметричный максимум при 55^0 относительно актиничного света, а на склонах обнаружено более заметное перераспределение.

Карбазол-содержащие азополимеры является хорошим голографическим материалом из-за высокой модуляции коэффициента преломления, высокого разрешения отношения сигнал/шум, и хорошей стабильности голографических параметров в окружающей среде.

Однако, этот регистрирующий материал максимально чувствителен к УФ области спектра. Поэтому актуальной является задача расширения спектральной светочувствительности в видимую область спектра, в частности для записи голографической информации излучением аргонового лазера (λ=488 нм), полупроводниковых лазеров (λ=440 - 480 нм) или гелий-кадмиевого лазера (λ=441 нм) [22].

В работе [22] показаны исследования ультрафиолетовой чувствительности КП и возможности оптической сенсибилизации введением органических красителей. Для расширения спектральной чувствительности целесообразно использовать оптическую сенсибилизацию полимерного регистрирующего слоя посредством введения красителя, имеющего поглощение в нужной области спектра. Представляет интерес зависимость фоточувствительности от концентрации йодоформа CHI_3 в КП. В более ранних исследованиях [23] изучена зависимость фоточувствительности слоев на основе поли(N-эпоксипропилкарбазола) от содержания йодоформа и ди-β-нафтоспиропирана. Фотолиз (300-460 нм) центров фоточувствительности, включающих комплексы с переносом заряда поли(N-эпоксикарбазола) и CHI3, приводил к образованию HI, который окислял цветообразующую добавку. Оптическое усиление скрытых изображений осуществлялось красным светом интенсивностью 0,2 Вт/см^2. Фоточувствительность этих систем достигала 10^{-4} Дж/см^2. Как было показано в [24], воздействие лазерным облучением на CEM:OMA вызывает локальные химические модификации, затрагивающие только йодоформ, карбазолильные группы и кислород. Никаких других модификаций полимерной матрицы обнаружить не удалось. Авторы делают вывод, что происходящая фотоструктуризация генерирует поперечные внутри- или меж-макромолекулярные связи с участием CHI_3 и карбазольных групп. Это может быть использовано для подбора концентрации йодоформа, дозы лазера для получения наилучших условий голографической записи.

В обзорной статье [25] приведен подробный анализ светочувствительных полимерных полупроводников, включающий в себя, в частности, описание механизма проводимости и сравнение полимеров различных рядов. Отмечено [26], что практическое применение светочувствительных полимеров обусловлено возможностью формирования в них донорно-акцепторных комплексов с переносом заряда. Исходя из выявленных принципов выбора состава полимеров, обладающих сравнительно высокой фоточувствительностью, в числе других отмечены карбазол - содержащие полимеры.

В ряду КП наибольшее внимание привлекли близкие по химическому составу поли-N-винилкарбазол (ПВК) и поли-N-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК). Среди их отличительных свойств отмечается [27], что наличие в мономерном звене ПЭПК атома кислорода делает этот полимер более устойчивым к окислению по сравнению с ПВК, что обусловливает более стабильные электрические и оптические характеристики.

На рис. 1.5 представлены изображения одно- и двумерных поверхностных рельефных решеток (ПРР), записанных на слоях азополимера, где видна высокая (~600мкм) глубина модуляции поверхности азополимера [28]. Возможна также запись более сложных – гексагональной и тетрагональной - многослойных структур, созданных с помощью азополимерных ПРР

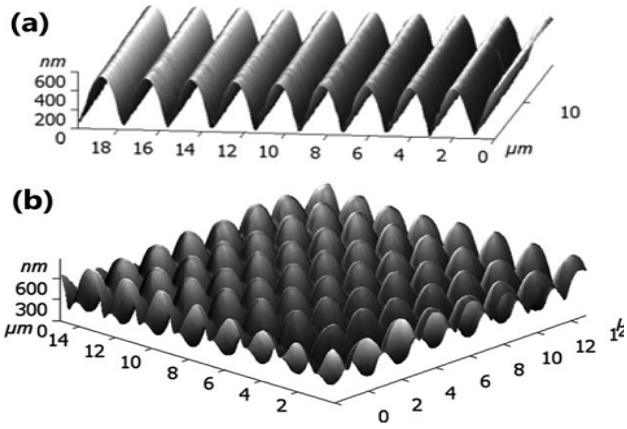


Рис. 1.5 Изображения, полученные с помощью АСМ, (а) одно- и (б) двумерных азополимерных ПРР [28].

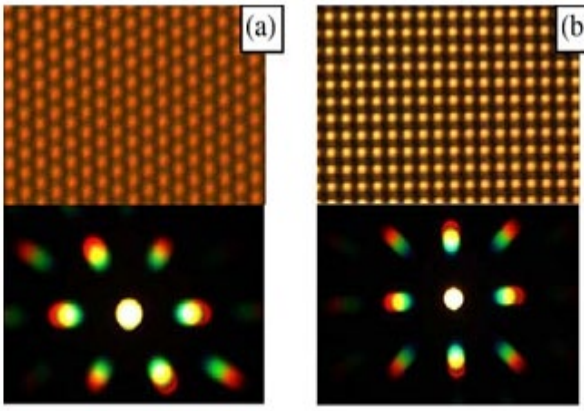


Рис. 1.6 Микроскопные и дифракционные изображения (а) гексагональной, (б) тетрагональной ПРР на азополимерных многослойных структурах [28].

1.2 Методы записи дифракционных структур в средах на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников и светочувствительных карбазол-содержащих полимеров

Потенциальные возможности широкого применения дифракционных элементов до последнего времени сдерживались отсутствием технологий создания поверхностного микрорельефа, имеющего минимальные размеры (доли микрона и десятки микрон), и сложную трехмерную форму. Одними из наиболее распространенных методов создания ДОЭ на халькогенидных стеклах и полимерах являются оптические и электронно-лучевой методы [29,30].

1.2.1 Скалярная и поляризационная (векторная) голография

Голография, наиболее распространенный метод создания трехмерного изображения, был впервые открыт Деннисом Габором в 1948 году, то есть еще до изобретения лазера. После изобретения лазера как когерентного источника идеи Габора стали практической реальностью.

Основной принцип голографии, который также называется когерентной записью волнового фронта, при котором две когерентные волны (предметная и опорная) интерферируют на поверхности регистрирующей среды, чувствительной к интенсивности падающего излучения. Интенсивность полученной интерференционной картины $I(x,y)$ описывается выражением:

$$I(x,y) = |A(x,y)|^2 + |B(x,y)|^2 + 2A(x,y)B(x,y)\cos\big(\Delta\phi(x,y)\big) \quad (1.1)$$

где $A(x,y)$ - амплитуда опорной волны, $B(x,y)$ - амплитуда предметной волны и $\Delta\phi(x,y)$ - угол между опорной и предметной волнами. Эта интерференционная картина называется голограммой.

Оптическая запись в ХС основана на фотоиндуцированных структурных превращениях (ФСП), которые приводят к изменению оптических параметров материала. При структурных превращениях, либо в следствие фотокристаллизации или обратимых структурных изменений, помимо оптических параметров (отражательная способность, показатель преломления, коэффициент поглощения) могут изменяться плотность, химическая устойчивость (по отношению к травлению) и вязкость. Благодаря такому многообразию фотоиндуцированных изменений свойств, в ХС под воздействием света происходит масс-перенос, приводящий к большим поверхностным деформациям. Чтобы

изучить роль массопереноса в оптической записи, авторами работы [31] предлагается выбрать систему, в которой присутствуют химические неоднородности. Этого можно добиться с помощью многослойной структуры. Важно также, что компоненты одной структуры должны быть взаимно растворимы друг в друге. Таким образом можно исключить роль химических реакций на границе раздела. Для детальных исследований и моделирования в [31] была выбрана система a-Se/As_2S_3, поскольку на диаграмме состояния присутствует непрерывный тройной твердый раствор, и это наиболее простая система для теоретического анализа. Были приготовлены слои с различным соотношением слоев Se и As_2S_3, и было показано, что изменение общей толщины d после длительного освещения приводит к полному перемешиванию слоев. Зависимость изменения относительной толщины от времени представлена на рис. 1.7 для структуры с периодом D= 9 нм.

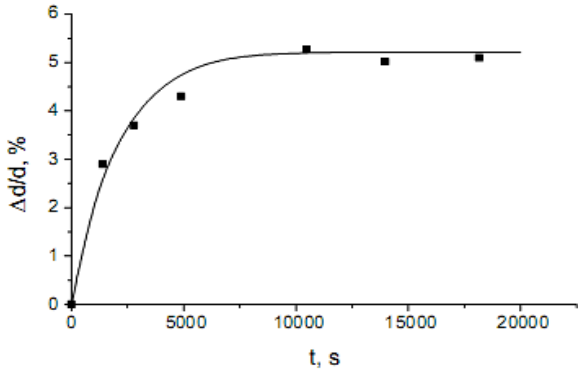


Рис. 1.7 Зависимость изменения относительной толщины от времени для структуры с периодом D= 9 нм, представленной на рис. 1.8 [31].

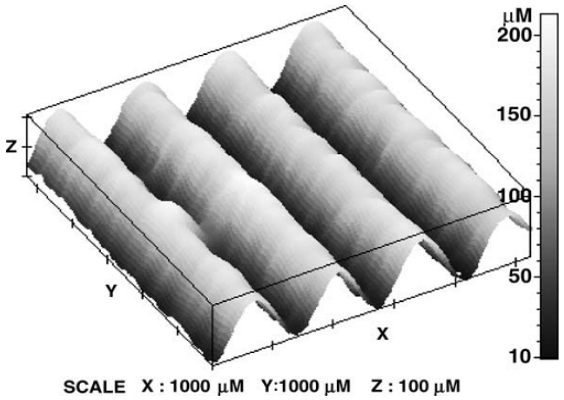
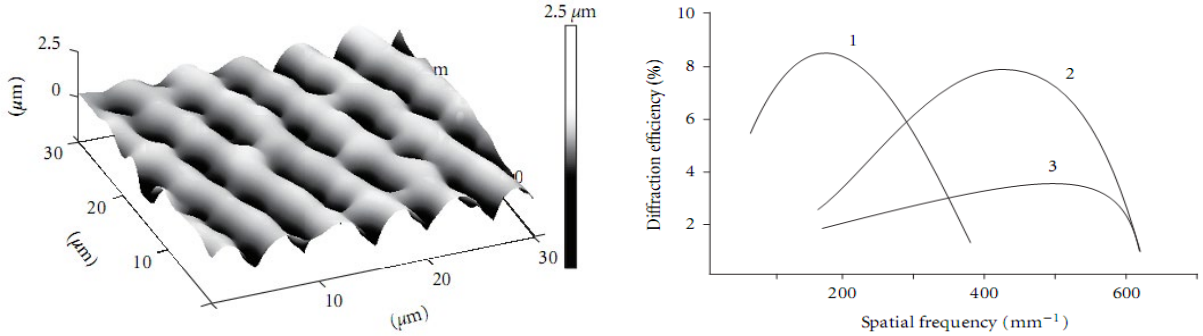


Рис. 1.8 Профиль рельефа поверхности на многослойной структуре a-Se/As_2S_3 [31].

Для рельефных голограмм наибольшая ДЭ достигается при глубине рельефа 185 нм в режиме считывания на отражение с помощью He-Ne лазера. Зарегистрированы были голографические решетки, достигающие или даже превышающие глубину модуляции (см., например, рис. 1.8). Авторы делают вывод, что разработанные ими метод и материалы не подходят для высокоскоростной оптической регистрации, но они весьма полезны для прямого одностадийного процесса формирования рельефа поверхности.

В работе [32] было показано, что на карбазлсодержащих фотополимерах при скалярной голографической записи образуется поверхностный рельеф, соответствующий интерференционной картине записывающих лучей (рис. 1.9). Однако, среди недостатков,

как отмечают авторы, трудоемкий процесс обработки после голографической записи для получения поверхностного рельефа и низкая ДЭ решетки.



а б

Рис. 1.9 АСМ форма поверхностного рельефа РТР фотополимера толщиной 1,8 мкм после термической обработки (а); дифракционная эффективность поверхностной голографической решетки РТР фотополимера при толщинах: (1)1.8, (2)1.6, (3)1.4 мкм (б) [32].

В традиционной (скалярной) голографии, благодаря регистрации распределения интенсивности двух интерференционных волн, включая амплитуду и фазу, используются параллельные направления поляризаций двух интерференционных волн. А в поляризационной голографии амплитуда и фаза двух волн, а также состояния поляризации двух волн записываются. Поэтому поляризационная голография имеет больше характеристик и более широкий спектр применений. Хотя интерференция является традиционной темой физической оптики, большая часть литературы в этой области посвящена только интерференции линейно поляризованного света. Как правило, нельзя выбрать произвольную поляризацию для всех лучей, как это можно сделать для компланарных лучей, где можно использовать направление поляризации, перпендикулярное общей плоскости всех волновых векторов.

Рассмотрим важный случай, когда объектный и опорный пучки имеют разную поляризацию, в частности ортогональную. Френель и Араго выдвинули свод законов интерференции поляризованного света. Это следующие:

1. Две линейно поляризованные волны в одной плоскости от одного и того же когерентного источника могут интерферировать; две волны, поляризованные ортогонально, не могут интерферировать.

2. Две волны, исходящие из одного и того же источника и ортогонально поляризованные, могут интерферировать, если их поляризации привести в одну плоскость.

Законы интерференции Френеля и Араго применимы к случаю неколлинеарных пучков. Для неколлинеарных лучей интерференционное поле пространственно модулируется в плоскости, перпендикулярной биссектрисе двух лучей. В общем случае модулируются как амплитуда, так и поляризация результирующего поля.

Обычные фотоматериалы чувствительны только к интенсивности света. Под воздействием такой интерференционной картины они были бы равномерно затемнены или обесцвечены и на этапе реконструкции от них не было бы дифракции. Чтобы использовать модуляцию поляризации, необходимо использовать фотоматериал, который имеет различную реакцию при воздействии света с различной поляризацией и может записывать информацию о поляризации. Такие материалы называются фотоанизотропными материалами. Под воздействием поляризованного света они становятся оптически анизотропными, и их анизотропия соответствует типу и направлению поляризации света.

В 1977 Жданов и Малиновский обнаружили в $As_2S(Se)_3$ фотоиндуцированное анизотропное изменение оптических свойств — явление, подобное эффекту Вейгерта, давно известному для фотопластинок [33]. При воздействии на пленку As_2S_3 линейно поляризованного света с энергией, соответствующей энергии запрещенной зоны, помимо обычного фотопотомнения (Энергия=50 мэВ) и связанного с ним увеличения показателя преломления на 0,03), происходит дихроичный сдвиг края поглощения (дихроизм) на ~5 мэВ (рис. 1.10) и появляется двулучепреломление ~0,002 на длинах волн из области прозрачности.

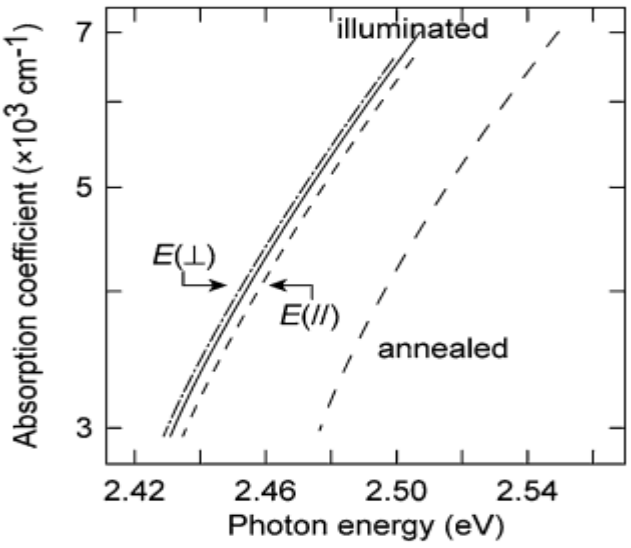


Рис.1.10 Фотоиндуцированный дихроизм в отожженной пленке As_2S_3 при 25°C. E(//) и E(⊥) показывают положения краев поглощения, зондируемых линейно поляризованным светом с параллельной и перпендикулярной поляризацией к озбуждающему линейно поляризованному свету из запрещенной зоны. Разница между «отожженным» и «засвеченным» соответствует обычному фотопотемнению [33].

Поскольку анизотропное изменение составляет величину ~0,1 от изотропного по величине, некоторые исследователи предположили, что анизотропное изменение является частью изотропного. Однако изменения анизотропии в зависимости от интенсивности света, температуры и т. д. выявили некоторые качественные различия между ними. Поэтому в настоящее время принято предполагать, что различные структурные изменения вызывают анизотропные и изотропные оптические изменения [34,35].

Были проведены многочисленные эксперименты по исследованию фотоструктурных изменений, но результаты противоречивы. Вероятно, что определение структуры элемента является сложной задачей, поскольку изменение векторных свойств составляет всего ~0,1 от скалярных изменений. С другой стороны, было предложено несколько идей относительно микроскопических изменений, как показано на рис. 1.11, включая ориентацию дефектов и слоистую (цепочную) структуру. Модель ориентации цепи согласуется с фотоиндуцированной ориентированной кристаллизацией в a-Se [36].

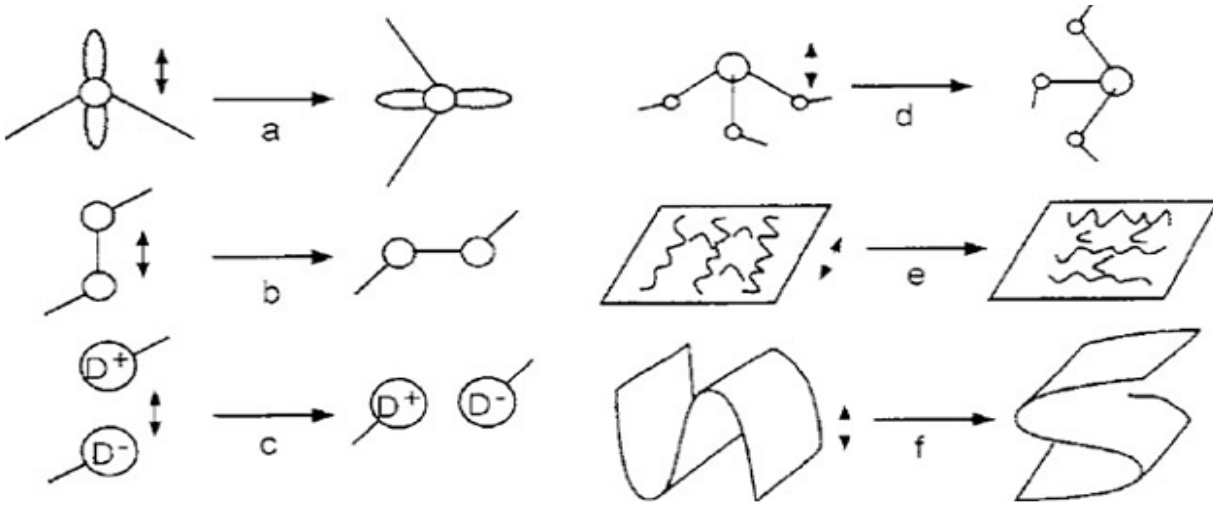


Рис.1.11 Предполагаемые атомные структуры анизотропных элементов, образующиеся при освещении линейно поляризованным светом. На рисунке показаны от атомного (~ 0,2 нм) до среднего порядка (~ 2 нм) ориентации (a) не поделенных электронов, (b) ковалентных связей, (c) заряженных дефектов, (d) AsS(Se) треугольные единицы 3/2, (e) цепочки, (f) сегментарные слои [36].

Нужно отметить также, что при двулучевой интерференции поляризованного света образование решетки в халькогенидных пленках зависит от состояний поляризаций [37].

Современным способом получения значительных векторных эффектов в фоточувствительных полимерах является их легирование. В случае КП, с производными азобензола, циклическая фотоизомеризация групп на основе азобензола также может приводить к ориентированному массопереносу полимерных цепей, который наблюдается в виде структуры поверхностной рельефной решетки. Фотохимическая изомеризация азобензол – молекулы между *транс*- и *цис*-формами (рис. 1.12) была впервые обнаружена еще в 1937 году. Но поскольку производные азобензола использовались в качестве красителей, большая часть исследований была направлена на предотвращение реакции фотоизомеризации (и последующее изменение цвета), а не ее использование. Однако в настоящее время фотоизомеризация и ее использование при создании функциональных материалов составляют ключевую роль в исследованиях азобензола [38].

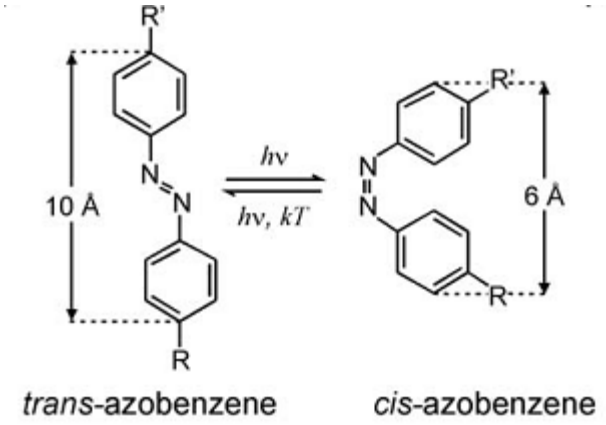


Рис. 1.12 *Транс- цис-* изомеризация азобензол – молекулы [38].

В 1984 г. Тодоров и др. [39] сообщили о явлении, связанном с фотоизомеризацией азокрасителя (метилоранжа), диспергированного в полимерной матрице (поливиниловом спирте). Когда тонкая полимерная пленка подвергается воздействию линейно поляризованного света, возникает оптическая анизотропия в результате изомеризации и фотоориентации хромофоров, перпендикулярно направлению поляризации света, с образованием двулучепреломляющих и дихроичных пленок.

Азобензолсодержащие материалы (или кратко азоматериалы) представляют собой материальные системы, в которых молекулы азобензола связаны посредством ковалентных или супрамолекулярных взаимодействий с другим материалом, обычно с полимером. Наиболее интересное явление, связанное с динамикой фотоизомеризации азобензола, происходит в твердых пленках аморфных азоматериалов (полимеров и молекулярных стекол), облученных УФ/видимым светом. Под воздействием неоднородной световой картины свободная поверхность пленок азополимера (АП) подвергается структурированию, которое зависит от интенсивности и распределения поляризации оптического поля по поверхности. Зависимость скорости роста записанных ПРР от состояния поляризации интерферирующих лучей, а также возможность стирать поверхностный рельеф засветкой поляризованным (или неполяризованным) светом, и перезаписывать их новой интерференционной картиной позволили отвергнуть любую гипотезу, которая приписывала бы поверхностную модуляцию каким-либо деструктивным явлениям (например, абляции материала).

В работе [40] исследована голографическая запись поляризационных и рельефных решеток в пленках полиуретанового полимера, легированного Disperse Red 1 (DR1). В этом

АП DR1 химически связан с основной цепью полиуретанового полимера. Поляризационную голографическую запись осуществляли двумя ортогональными лазерными лучами с длиной волны 532 нм с круговой поляризацией. Фотоиндуцированное двулучепреломление является предпосылкой записи поляризационных голограмм, поэтому было проведено детальное исследование фотоиндуцированного двулучепреломления и изменения оптических свойств. По мнению авторов, структура синтезированного АП следующая: содержание DR1 составляет 26,6 мас.%; расчетный коэффициент полимеризации находится в пределах 5-7; средняя молекулярная масса 7000–10000. Схема установки для исследования фотоиндуцированного двулучепреломления и спектр пропускания образца полиуретана, легированного DR1 показаны на рис. 1.13. В качестве лазера накачки (Ls1) использовался лазер Verdi-6 с длиной волны 532 нм, полупроводниковые лазеры с длиной волны 448 нм, 375 нм и Ls2 He-Ne лазер с длиной волны 632,8 нм. Изменения показателя преломления Δn рассчитывали по формуле:

$$\Delta n(t) = \frac{\lambda}{\pi d} \sin^{-1} \sqrt{\frac{I(t)}{I_0}} \qquad (1.2)$$

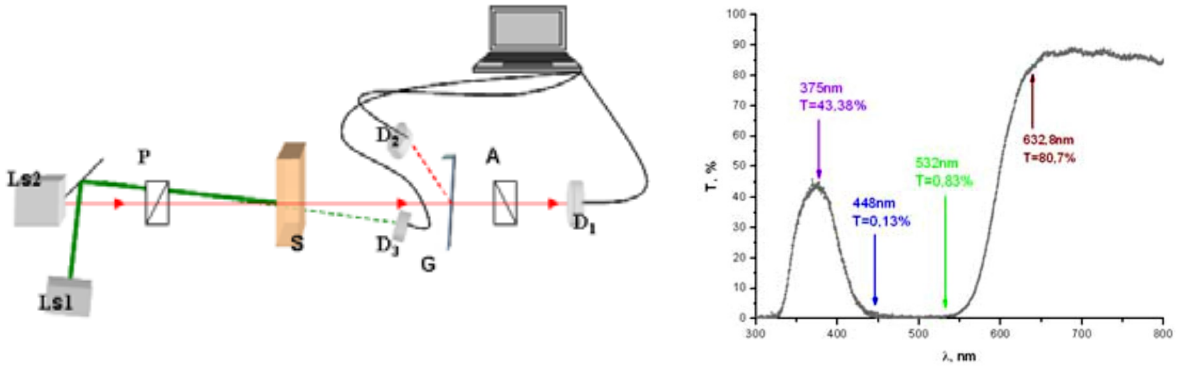


Рис. 1.13. Установка для записи и измерения фотоиндуцированного двулучепреломления. Ls1 –лазеры накачки; Ls2 - зондирующий лазер; P – поляризатор; S – образец; G – отражающяя пластина; A – анализатор; D1-3 – фотодиоды для контроля; Спектр пропускания образца полиуретана, легированного DR1 [40].

Явление фотоиндуцированного двулучепреломления возникает в АП при облучении линейно поляризованным светом. При накачке светом азосоединения испытывают процесс фотоизомеризации, что приводит к изменению дипольного момента и поляризуемости. После взаимодействия с электрическим полем накачки АП выстраиваются

перпендикулярно направлению электрического поля, занимая, таким образом, положение с наименьшей энергией. Результатом такого фотоструктурирования является изменение оптических свойств АП. Переориентация вызывает анизотропию, т.е. разницу показателей преломления, параллельного и перпендикулярного направлению поляризации облучающего света. Хотя многие исследования были сосредоточены на низкомолекулярных АП, стабильность наведенной анизотропии была низкой.

1.2.2 Электронно-лучевая запись

Другим аспектом, объединяющим ХС и АП, являются чувствительность не только к лазерному, но и электронному воздействию и способность прямой деформации поверхности под действием этих излучений. Фазовый рельеф может быть дополнен изменением толщины, т.е. формированием геометрического рельефа поверхности непосредственно во время регистрации электронным лучом или после него путем селективного химического травления. Формирование прямого рельефа без травления или абляции возможно благодаря известному эффекту расширения или сжатия объема, стимулируемого светом/электронным лучом, но обычно относительный объем изменяется менее чем на 1%, а пространственное разрешение элементов ограничивается дифракцией. Значительно больший эффект деформации поверхности наблюдается за счет стимулированного светом/электронным пучком массопереноса в пленках ХС и АП [41,42].

Запись электронным лучом — это технология высокого разрешения для создания ДОЭ. Используется сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), с нанометрическим размером пятна и высокой стабильностью. Основные характеристики записи электронным лучом: (1) обеспечивает высокое разрешение; (2) работает с различными материалами и рисунками; (3) медленнее по сравнению с оптической записью; и (4) дорого. Типичный СЭМ способен экспонировать изображения лучом с диаметром пятна около 10 нм.

В работе [11] исследовалось взаимодействие многослойной наноструктуры $As_2 S_3$/Se с электронным лучом. Зависимость изменения толщины во время формирования рисунка с помощью электронного луча от поглощенной дозы для нанослоев AsS/Se и GeS/GeSe, полученных импульсным лазерным осаждением, изображена на рис. 1.14. При насыщении относительные изменения толщины не зависят от химического состава. Поглощенная доза, необходимая для достижения насыщения при Δd (2,5 $см^{-2}$) не зависит ни от химической природы нанослоев, ни от метода получения образца.

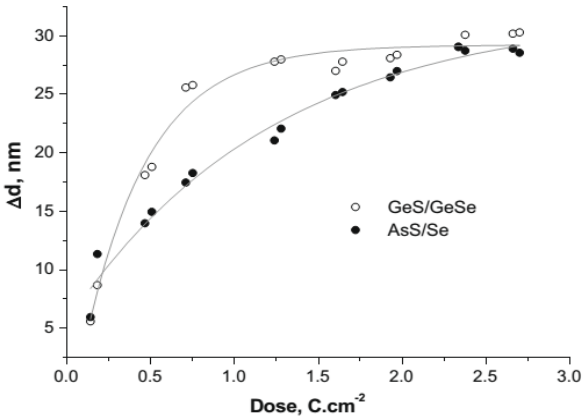


Рис. 1.14 Изменение толщины в зависимости от поглощенной дозы для образцов, приготовленных методом импульсного лазерного осаждения (GeS/GeSe и AsS/Se соответственно) [11].

Взаимодействие электронного луча с тонкими пленками из ХС имеет особенности, например, зависимость от периода записываемой решетки [43]. Этот эффект объясняется конкуренцией движущих сил, вызывающих продольный массоперенос, ускоренный электронным облучением. Основными движущими силами являются капиллярная (лапласовская) сила, вызванная изменением профиля поверхности (она определяет сглаживание), и химическая сила, вызванная деформацией и разрывом химических связей под воздействием облучения.

1.3 Методы исследования дифракционных структур в средах на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников и светочувствительных карбазол-содержащих полимеров

Исследование новых материалов, используемых в качестве регистрирующих сред оптической информации требует использования целого комплекса аналитических методов для исследования химического состава и структуры на каждом этапе подготовки образцов и голографической записи. В оптическом материаловедении используются методы ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной спектроскопии, оптической, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, эллипсометрии, Рамановской спектроскопии и микрорентгеноспектрального анализа.

Процессы одностадийного структурирования поверхности в настоящее время активно исследуются для различных светочувствительных материалов, включая ХС и АП, но физическая интерпретация и полный механизм структурирования полностью не поняты.

Хотя был разработан ряд материалов, ни один из них не отвечает всем требованиям, и, следовательно, это остается одним из основных препятствий для успеха данной технологии.

1.3.1 Актуальные исследования кинетики записи голограмм с использованием формфактора.

Одним из главных критериев качества ДОЭ является его дифракционная эффективность (ДЭ), которая определяет отношение дифрагированной энергии ко всей энергии, падающей на ДОЭ. Зависимость ДЭ от модуляции оптических параметров определяется как типом формируемой дифракционной решетки (объемная или плоская), так и типом модулируемого параметра среды и его значения (амплитудная, фазовая, смешанная амплитудно-фазовая, рельефно-фазовая). Характер изменения ДЭ зависит как от параметров материала и решетки, записанной в материале (показатель преломления и коэффициент поглощения материала, степень модуляция показателя преломления, толщина слоя, период, глубина и форма профиля решетки), так и от длины волны падающего света. Ввиду того, что при голографической записи решеток формируется синусоидальная форма профиля (из-за синусоидального распределения интенсивности в интерференционной картине), дифракция света на решетках с таким профилем может быть сведена к двум предельным случаям: к режиму дифракции Рамана–Ната (для тонких решеток) [44] и Брэгга (для объемных решеток) по критерию Клейна [45]. Для объемных решеток зависимость ДЭ получил Когельник в предложенной теории связанных волн [46].

Несмотря на довольно длительное изучение кинетики ДЭ различных голографических материалов, только в 2016 году [47, 48] было предложено объяснение характера экспериментально-наблюдаемой кинетики ДЭ, отличной от теоретической зависимости ДЭ для дифракции Брэгга в режиме пропускания. Влияние фактора формы голограммы может существенно ограничивать достижимые значения ДЭ голограмм, несмотря на большие значения динамического диапазона фотоотклика голографического материала. Причиной этого является наличие перекрёстного взаимодействия двух факторов – нелинейности отклика на экспозицию и неравномерности самих голограмм по полю - формфактор голограмм. Влияние формфактора определяется, во-первых, неоднородностью яркости объектного и опорного пучков по полю голограммы, что связано не только с неоднородностью яркости освещаемых объектов, но присуще неоднородности самого лазерного излучения, имеющего Гауссов вид, а во-вторых, – нелинейностью формирования

фотоотклика. Такая нелинейность присуща не только насыщающемуся с ростом экспозиции фотоиндуцированному изменению показателя преломления Δn для фазовых материалов и фотоиндуцированному изменению показателя поглощения для амплитудных, но и самому способу формирования фотоотклика в виде объёмных голограмм [46]:

$$\eta = \sin^2(\alpha\Delta n) \qquad (1.3)$$

здесь α– коэффициент, зависящий от углов падения записывающих, восстанавливающих пучков и толщины голографической среды. На рис. 1.15 показаны экспериментально-наблюдаемая и теоретическая кинетики ДЭ при записи объемных брэгговских голограмм, где наблюдается как смещение первого пика ДЭ в область большей экспозиции, так и значительное снижение максимально достижимого значения ДЭ. Параметр α здесь учитывает и толщину d и геометрию записи в объёмном голографическом материале. В экспериментах для кинетики 1 и для кинетики 2 он был одинаков.

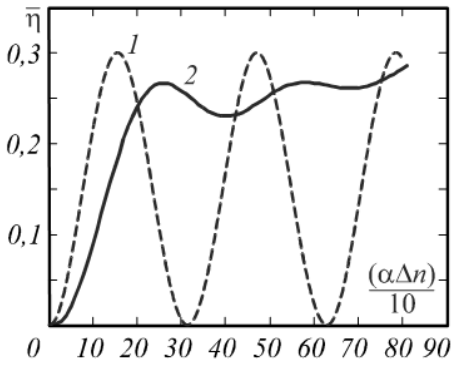


Рис. 1.15. Кинетики ДЭ объемных брэгговских решеток, кривая 1- теоретическая зависимость согласно 1.3)) (для удобства сравнения уменьшенная в 3,33 раза), и кривая 2 – экспериментальная кинетика ДЭ голограммы, записанных гауссовыми пучками [47].

Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что они имеют почти одинаковый вид вплоть до точки первого максимума так, что при смещении кривой 2 влево вверх для совмещения их первых максимумов, кривые 1 и 2 практически совпадают. Это послужило основанием отображать на участке от нуля до первого максимума кинетику роста ДЭ голограммы, записываемой гауссовыми пучками так же, как она выглядит для плоских пучков

$$\eta = \Omega \cdot sin^2\{\Psi f(EV)\} \qquad (1.4)$$

но только с корректирующими коэффициентами проекционных трансформаций Ψ и Ω, где Ψ был назван формфактором. Такую константу можно вычислить для каждой голограммы,

записанной Гауссовыми и не Гауссовыми пучками. Величина достижимой ДЭ **Ω** не поддаётся аналитическому вычислению, однако, определяется формой голограммы или её формфактором и может быть получена численно для каждого вида голограмм. Видно, что кривая 1 (рис. 1.17) первого локального максимума, соответствующая не Гауссовой, а некой идеальной, плоской, с равномерной засветкой голограмме, рассчитанная по (1.4), достигает при $\alpha\Delta n = \pi/2$, а кривая 2, (экспериментальная), отстаёт примерно в 1,6 раза (для удобства сравнения амплитуда кривой 1 на графике уменьшена в 3 раза по сравнению с расчётной). Для вычисления оптимальной экспозиции гауссовых голограмм можно использовать известную для плоских голограмм экспозицию и, умножая её на коэффициент $\psi = (1/1{,}6) \approx 0{,}6$, находить оптимальную экспозицию. Параметр ψ, который называется формфактором голограммы, определяет снижение её средней ДЭ в зависимости от формы голограммы и вида нелинейности отклика. Под откликом понимается не только формируемый при экспозиции фотоотклик материала, но и связанная с ним ДЭ полученной голограммы. Влияние формфактора ограничивает и максимально достижимые значения ДЭ. Выражение (1.4) вместе с вычисленным **Ω**, коэффициент снижения максимального значения средней ДЭ голограммы, задаёт практически нужные характеристики голограммы. Величины ψ и **Ω** позволяют качественно, по-новому понять ограничения, связанные с формфактором голограммы. Последний из этих параметров, определённый из модельных расчётов, как $\Omega \approx 0{,}26$, объясняет, почему в экспериментальных работах не была достигнута высокая ДЭ голограмм. Таким образом, формфактор Ψ, определяется отношением экспозиций, при которых ДЭ достигает максимума для равномерного поля записи (E_{unif}) и нелинейного (E_{nonlin}) $\Psi = \frac{E_{unif}}{E_{nonlin}}$. Данное явление можно наблюдать только при достаточно больших значениях модуляции параметров голограммы (модуляции показателя преломления или поверхностного рельефа), при которых первый пик ДЭ переходит через максимальное значение.

Средняя ДЭ η зависит, согласно (1.4), не только от экспозиции (*E*), но и от распределения "видности" записываемой интерференционной картины по полю голограммы (*V*). При этом и *E* и *V* симметрично влияют на величину фотоиндуцированного фотоотклика среды Δn. А значит, следует учитывать распределение по полю голограммы не только экспозиции, но и качества интерференционной картины, сформированной на поверхности записывающей

среды. Для брэгговских голограмм, записанных гауссовыми пучками, данный параметр составил Ψ=0,6 [47].

На рис. 1.16 показана экспериментальная кинетика ДЭ для равномерных и гауссовых голограмм.

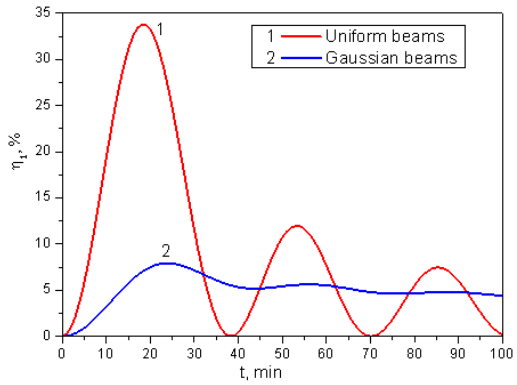


Рис. 1.16. Зависимость ДЭ первого порядка двухмерной (тонкой) решетки от времени записи, записанной равномерными (кривая 1) и гауссовыми (кривая 2) пучками.

В работе [49] приведены результаты регистрации пиксельных (“dot-matrix”) голограмм в фоточувствительных слоях на основе азополимеров.

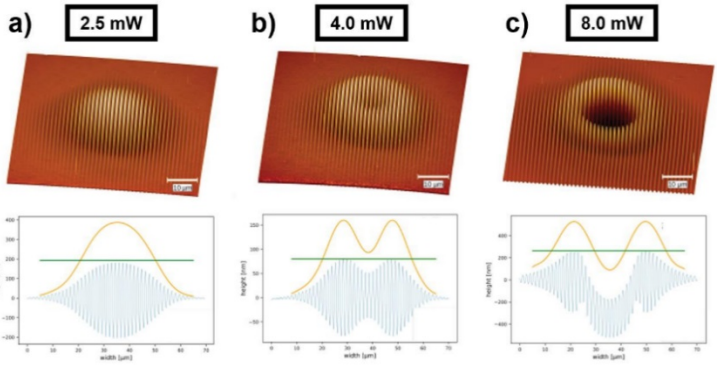
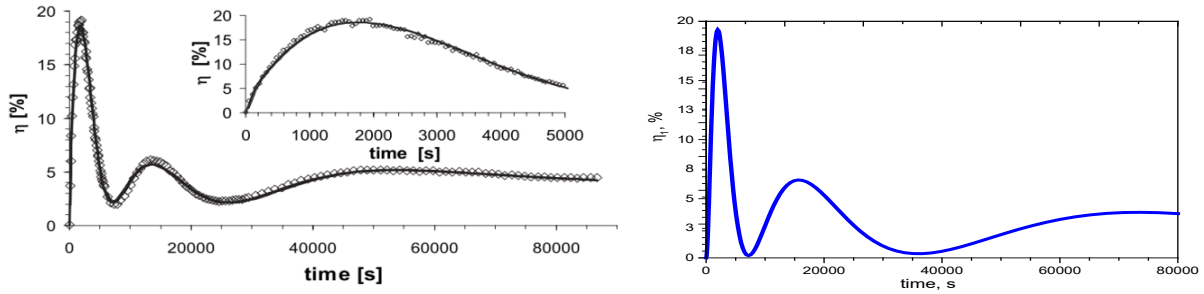


Рис. 1.17. Поверхность рельефа и профиль пикселей записанной голограммы для различной интенсивности пучка записи (a) 2.5 мВт, (b) 4.0 мВт, и (c) 8.0 мВт [49].

С помощью АСМ поверхности решеток (рис. 1.17) авторы показали, что в зависимости от интенсивности записывающих пучков, каждый пиксель голограммы трансформируется из пикселя с гауссовым распределением модуляции поверхности (для меньшей интенсивности), в пиксель с провалом в центре пятна (для большей интенсивности). В работе [50] авторы приводят экспериментальную кинетику ДЭ рельефной решетки,

записанной на азополимере (рис. 1.18а). Такую сложную картину эволюции ДЭ авторы объясняют одновременным формированием трех различных фазовых решеток с разными соответствующими параметрами. Анализ данной зависимости с учетом эффекта формфактора позволяет предположить формирование только одной решетки, а именно рельефно-фазовой с гауссовым распределением модуляции глубины рельефа. Моделирование кинетики ДЭ такой решетки, показанной на рис.1.18б, дает хорошее совпадение с экспериментальной кривой, показанной на рис. 1.18а, что позволяет нам сделать вывод о присутствии эффекта формфактора в этой голографической записи.



а б

Рис. 1.18 а) Экспериментальная кинетика дифракционной эффективности рельефной решетки, записанной на азополимере б) смоделированная кинетика дифракционной эффективности рельефной решетки, с учетом формфактора гауссового профиля модуляции решетки [50].

Поскольку эффект формфактора в голографии проявляется только при перекрёстном взаимодействии как минимум двух нелинейных эффектов, влияющих на «силовые параметры», он не всегда заметен. Действительно, если записывать голограмму исключительно равномерным, как в модели Когельника, пучком или записывать исключительно на линейном участке роста ДЭ, то эффект формфактора пропадает. Однако вышеперечисленные примеры показывают его нетривиальное проявление в некоторых случаях, когда он объясняет ряд непонятных ранее эффектов, часть из которых уже используется на практике. Из обзора литературы видно, что описанные эффекты, вызванные проявлением формфактора, представляют значительный практический интерес.

1.3.2 Спектральные и интерференционные методы исследования.

Отличительной особенностью тонкопленочных структур является интерференция света в тонких полупроводниковых и диэлектрических слоях, что вносит изменение в

спектральное распределение коэффициентов пропускания или отражения, и позволяет определять показатель преломления и дисперсию показателя преломления тонких пленок на различных подложках, атомарно-молекулярное строение вещества, толщину пленок.

Рамановская спектроскопия позволяет исследовать структуру аморфных материалов с помощью измерения колебательных мод решетки. Каждый пик комбинационного рассеяния света связан с вибрацией конкретной структурной единицы. Это внутреннее «нано» зондирование делает рамановскую спектроскопию чувствительной к структурам ближнего и среднего порядка, в том числе в стеклообразных материалах, и предлагает подход «снизу-вверх» к наноструктурированным материалам, что является дополнением к таким методам, как электронная микроскопия и рентгеновская дифракция.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света становится экспериментально более применимой благодаря прогрессу в области лазеров и датчиков изображений в диапазонах волн от видимого до ближнего ИК диапазона. Мы можем получить не только обычные спектры комбинационного рассеяния света за короткое время экспозиции для небольших площадей зонда (~ 1 мкм), но также резонансные и нелинейные спектры комбинационного рассеяния света. В качестве примера на рис. 1.18 показаны спектры комбинационного рассеяния света стеклообразного, свеженапыленного и кристаллического As_2S_3. Широкие и относительно резкие спектры стекла после испарения пленки позволяют предположить, что они являются сшитыми молекулами [51].

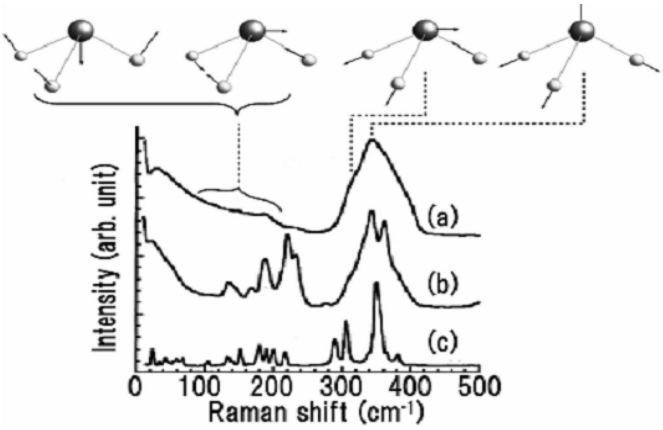


Рис. 1.19. Спектры комбинационного рассеяния света (а) стеклообразного, (б) свеженапыленного и (в) кристаллического As_2S_3. Соответствующие колебательные моды показаны для (а) [51].

Прямые и непрямые экспериментальные исследования структуры позволяют предположить, что ближний порядок (<0,5 нм) стекла аналогичен структуре соответствующего кристалла [52].

Спектральная зависимость показателя преломления, рассчитанная вместе с толщиной пленок методом Свайнепола [53], представлена в работе [54]. Спектр оптического пропускания показателя преломления пленки $As_{12.6}Ge_{23.8}S_{63.6}$ представлен на рис. 1.20а вместе с компьютерно рассчитанными огибающими. Широкая область прозрачности наблюдается на длинных волнах 400–600 нм. Сплошная линия на рис. 1.20а соответствует аппроксимации дисперсии показателя преломления методом наименьших квадратов по формуле:

$$n(\lambda) = a/\lambda^2 + c \qquad (1.5)$$

Спектральная зависимость показателя преломления хорошо описывается одноосцилляторной моделью [54]. Согласно этой модели, показатель преломления связан с энергией падающего фотона уравнением

$$n^2 - 1 = E_d\, E_0/E_0^2 - E^2 \qquad (1.6)$$

где E_0 — энергия осциллятора, E_d —дисперсионная энергия. В этом выражении E_0 определяет положение осциллятора, связанное с величиной средней энергетической щели; E_d – дисперсионная энергия, характеризующая «силу» межзонных переходов. Для получения E_0 и E_d строится зависимость

$$(n^2 - 1)^{-1} = f(E^2) \qquad (1.7)$$

в точках, соответствующих экстремумам спектра пропускания, а затем выполнялась аппроксимация прямой линией методом наименьших квадратов (см. рис. 1.20б).

Для определения оптической запрещенной зоны Eg применяют закона Тауца, $(\alpha\hbar\omega)1/2 = f(E)$, или используют зависимость $\alpha = f(E)$. В работе [55] было указано, что разница в величине Eg 10–20% при переходе от одного метода к другому. Для данного типа материалов (ХС) согласно [55] предпочтение отдается закону Тауца.

На фотоиндуцированные метастабильные состояния, возникающие в носителях записи, влияют процессы термической релаксации (так называемое старение), что сокращает срок службы функциональной структуры, записанной на данных носителях [56]. Кроме того, традиционные подходы объемной голографии создают такие ограничения, как ослабление интенсивности света по толщине записывающего носителя в соответствии с законом Бера-

Ламберта, который уменьшает эффективную толщину любой структуры, оптически записанной в материале [56].

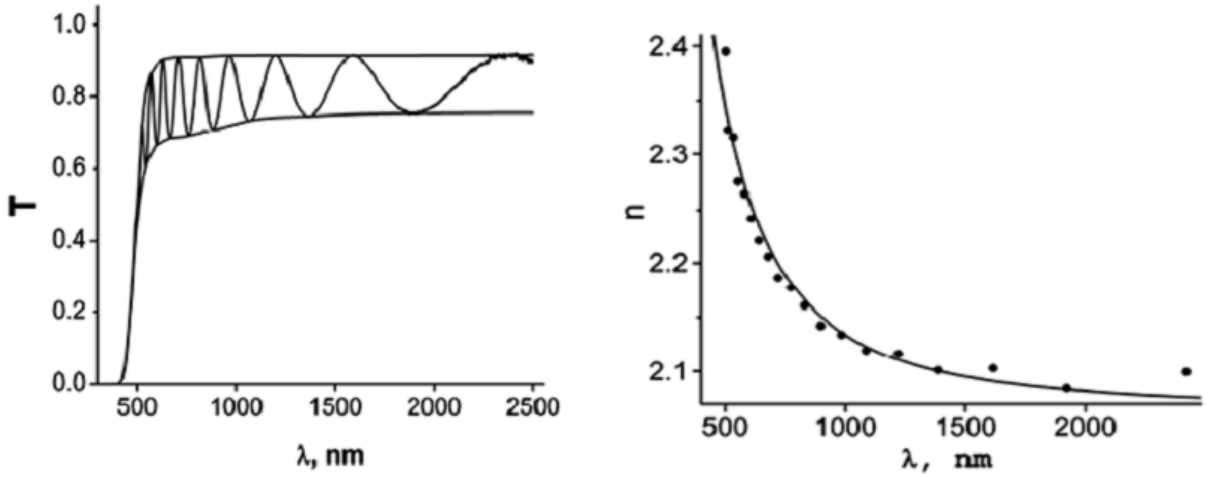


Рис. 1.20. а - Спектр пропускания тонкой пленки $As_{12.6}Ge_{23.8}S_{63.6}$ с огибающими, б - Спектральная зависимость показателя преломления тонкой пленки $As_{12.6}Ge_{23.8}S_{63.6}$ [54].

1.4 Выводы к главе 1, цель и постановка задачи.

Из анализа литературных данных видно, что несмотря на большую потребность в многофункциональных ДОЭ, вопрос материалов и методов записи, обеспечивающие многофункциональность, остается открытым для дальнейших исследований. ХС, являясь, на сегодняшний день, достаточно хорошо изученным материалом, показывают низкую фоточувствительность как для скалярной, так и для векторной голографической записи. Однако с помощью искусственного наноструктурирования и комбинации различных ХС в таких наноструктурах, можно существенно повысить требуемые параметры.

Что касается фоточувствительных полимеров, то при всем многообразии этих материалов, всегда можно найти новую композицию, например, полимерной матрицы и азокрасителя, которые дадут более высокие ДЭ, модуляцию падающего светового поля, чем уже известные материалы.

Кроме того, существует необходимость в разработке и расширении методов записи оптической информации. Так, например, традиционная скалярная голография дополнилась поляризационной голографией, которая существенно расширяет возможности записанных этими двумя голографическими методами оптических элементов. Одностадийная (прямая),

без химического травления голографическая и электронно-лучевая запись, существенно упрощают технологический процесс записи.

Таким образом целью работы является изучение фотоиндуцированных явлений в многослойных наноструктурах на основе халькогенидных стекол и в тонких пленках на основе карбазольных полимеров для выявления скалярных и векторных процессов, возникающих в этих материалах под воздействием светового и электронного облучения. В поставленные задачи исследования входила разработка скалярной и поляризационной прямой голографической записи для создания многофункциональных дифракционных оптических элементов на многослойных наноструктурах из ХС и в тонких пленках КП.

Развитие этих работ открывает широкий спектр практических применений в изготовлении оптических элементов, а также внедрение новых и инновационных технологий.

2. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР.

2.1 Методики получения многослойных структур из халькогенидных стеклообразных полупроводников.

ХС на базе мышьяка могут существовать как в кристаллическом, так и аморфном, стеклообразном состоянии. Стекла составов As-S(Se) и As-S-Se получают закалкой из расплава. Процесс синтеза происходит в запаенных кварцевых ампулах, предварительно откаченных до 10^{-5}-10^{-6} Torr, расположенных в горизонтальной или вертикальной печи, снабженных механизмами вибрации и вращения ампулы вокруг своей оси. Для различных составов максимальная температура синтеза может составлять от 700 ºС до 1100 ºС, время синтеза составляет от 24 часов до 72 часов. После окончания процесса синтеза ампула с жидкой смесью быстро охлаждается (процесс закалки) на воздухе, в холодной воде или в жидком азоте.

В качестве модельных и наиболее изученных систем обычно рассматривают бинарные соединения As-S и As-Se или тройные соединения на их основе As-S-Se [57-59]. Характерной особенностью этих ХС является возможность существенного отклонения состава от стехиометрического, то есть соответствующего исходной химической формуле. Для определенной, заданной системы элементов, как правило, невозможно получить стекла

любого состава, то есть существуют области стеклообразования, в пределах которых аморфные материалы могут быть получены быстрым охлаждением расплава. В то же время образцы составов, лежащих вне области стеклообразования, могут быть получены, подобно аморфному кремнию, осаждением из неконденсированного состояния. ХС соединения являются термодинамически более устойчивыми по сравнению с аморфными германием и кремнием. Поэтому их отжиг обычно не приводит к существенным изменениям физических свойств.

В данной работе синтез ХС составом As_2S_3, $Ge_5As_{37}S_{58}$, $As_2S_3Mn_{2\%}$ получили плавлением соответствующих исходных компонент чистотой 5N в запаянных под высоким вакуумом кварцевых ампулах при 700ºС в течение 24 часов. Для гомогенизации расплава печь периодически наклоняли. Закалку стекла проводили в холодной воде при температуре 15ºС, что эквивалентно скорости охлаждения порядка 10 $Кс^{-1}$. При получении пленок ХС важнейшими из требований, предъявляемым к пленкам, являются воспроизводимость состава исходного материала, гомогенность пленки по составу, структуре и дисперсности. Из существующих способов нанесения пленок - термическое испарение в вакууме, катодное распыление, электронно-лучевое испарение, мгновенное (взрывное) испарение, химическое и электролитическое осаждения и др. - для ХС применяют главным образом три первых метода [60-62]. На основании проведенных ранее работ [63-65], предпочтение было отдано термовакуумному напылению. Данный метод получения тонких аморфных слоев позволяет изготовить достаточно равномерные по толщине пленки с воспроизводимыми электрофизическими и оптическими характеристиками.

Для напыления слоев была использована вакуумная установка лабораторного типа ВУП-4. Изготовление образцов проводилось в процессе двух последовательных операций:

1. *Подготовка подложек*. Стеклянные подложки размерами 75х75 мм из оптического стекла К8 предварительно промывались и очищались путем кипячения в щелочи и дистиллированной воде, затем подвергались сушке в сушильном шкафу. Стеклянные подложки очищались также в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой. Подложки загружались в камеру вакуумной установки ВУП-4. Температура подложек была комнатной в пределах 20ºС.

2. *Нанесение слоев ХС*. Слои ХС изготавливались методом термического напыления исходного материала из танталового тигля. Для напыления многослойной структуры

состава As_2S_3-Se, компоненты которого имеют различные давления паров, был разработана компьютеризированная приставка вакуумного напыления из двух испарителей (рис. 2.1). Сущность метода заключается в следующем: готовились два предварительно измельченных материала As_2S_3 и Se (размеры крупинок 0.1–0.2 мм^3), которые загружались каждый в свою танталовую лодочку. Температура каждой лодочки регулировалась отдельно путем подачи соответствующего тока, проходящего по лодочке и разогревающего материал. Максимальная температура подбиралась с таким условием, чтобы происходило испарение загруженного вещества: T=800^{0}C для As_2S_3 и T=700^{0}C для Se. При этом вакуумная камера была разделена заслонками с образованием двух камер испарения, а подложка вращалась над испарителями. Для напыления на определенные участки подложки над каждым испарителем были сделаны маски, плотно примыкающие к подложке. Таким образом, в результате одновременного испарения двух материалов, на подложке формировалась многослойная структура, состоящая из чередующихся слоев As_2S_3 и Se. Это позволило получать многослойные структуры из ХС, компоненты которого имеют различные давления паров. Благодаря специфической форме масок (рис. 2.1) на подложке формируется как многослойная структура As_2S_3-Se, состоящая из последовательно нанесенных слоев As_2S_3 и Se с толщиной каждого слоя порядка 5-20 нм, количеством слоев около 100, и толщиной общей структуры около 2-3 мкм, так и отдельных слоев As_2S_3 и Se.

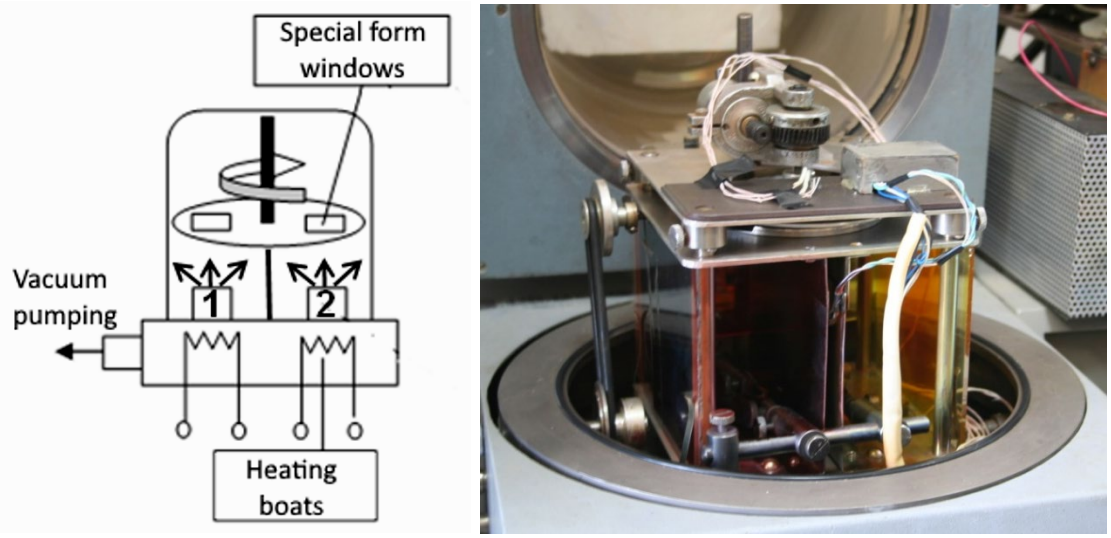


Рис. 2.1. Приставка для нанесения многослойной структуры на основе ХС с двумя испарителями: 1 - As_2S_3 испаритель; 2 – Se испаритель.

Регулировка скорости вращения подложки, а также скорости испарения материала, дает возможность получать многослойную структуру с необходимым количеством слоев и толщиной каждого слоя. В процессе напыления рост толщины слоев контролировали путем измерения пропускания света на длине волны 950 нм (оптопарой).

Фотография (рис. 2.2, а) и поперечное сечение (рис. 2.2, б) полученной многослойной структуры As_2S_3-Se показаны на рис. 2.2.

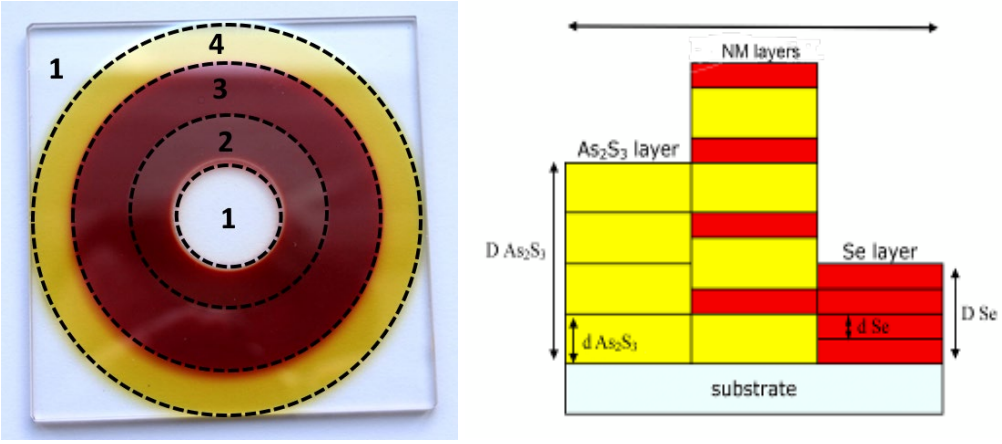


Рис. 2.2. (а) Фотография образца многослойной структуры на подложке 75х75мм с количеством слоев 200 (100 слоев As_2S_3 и 100 слоев Se); (б) фрагмент поперечного сечения образца с 4 слоями As_2S_3 и 4 слоями Se, D As_2S_3 и D Se – общая толщина слоев As_2S_3 и Se соответственно, d As_2S_3 и d Se – толщина отдельного нанослоя As_2S_3 и Se в многослойной структуре.

Методика контроля толщин многослойных наноструктур в процессе напыления.

Из-за явления интерференции в тонких пленках интенсивность света, проходящего через образец во время роста пленки, увеличивается или уменьшается, что регистрируется фотодиодом. Этот фотодиод генерирует электрический сигнал, величина которого прямо пропорциональна интенсивности проходящего через пленку света. Экспериментальные зависимости кинетики проходящего света через напыляемые пленки As_2S_3 и Se как функции от времени напыления I(t) записываются в компьютер.

Выбранная длина волны 945 нм подходит для исследования тонких пленок ХС из-за их слабого поглощения в этой области. По мере роста пленки интерференционные условия меняются, что приводит к колебаниям пропускания образца с частотой, определяемой скоростью роста и общей толщиной пленки, длиной волны падения и показателем преломления материала. Зная длину падающей волны и показатель преломления пленки,

можно определить толщину. Этот метод был предложен для наблюдения за ростом толщины в реальном времени [64]. В первую очередь дисперсия показателя преломления пленок As_2S_3 и Se оценивалась по спектрам пропускания, метод предложенный Swanepoel [66] и усовершенствованный в [67-70].

Спектры пропускания для отдельных пленок As_2S_3, Se и многослойной наноструктуры As_2S_3-Se, осажденных в одном технологическом цикле, показаны на рисунке 2.3.

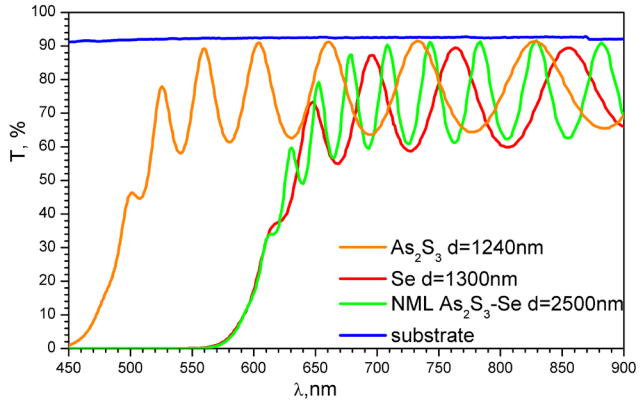


Рис. 2.3. Спектры пропускания для осажденных пленок As_2S_3, Se, многослойной наноструктуры As_2S_3-Se и подложки [70].

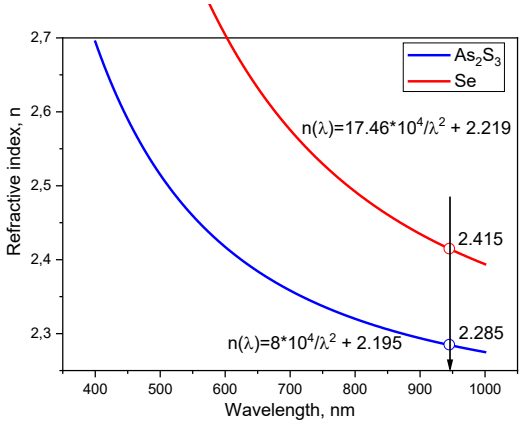
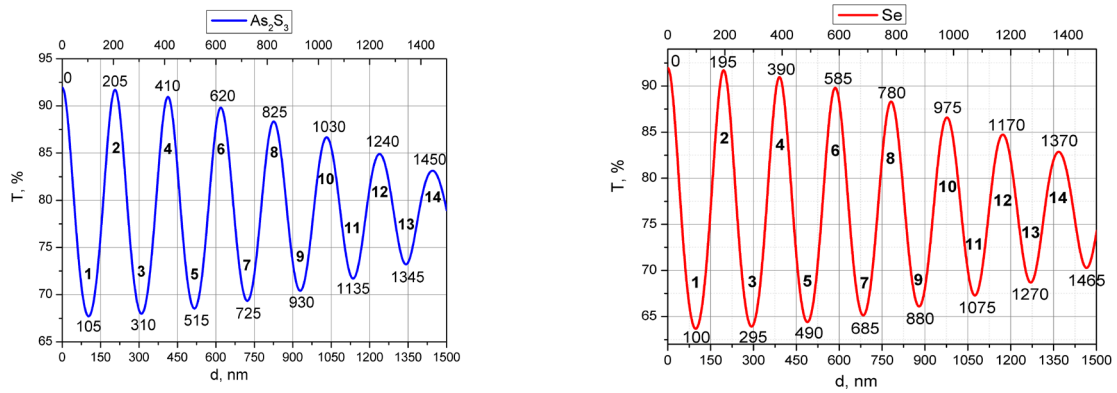


Рис. 2.4. Спектры показателя преломления для осажденных пленок As_2S_3 и Se [64]. Стрелкой указан показатель преломления при 945 нм для пленок As_2S_3 и Se.

Рассчитанные спектры показателя преломления, показанные на рис. 2.4, в этом случае можно представить с помощью приближения Коши $n(\lambda)=A/\lambda^2+B$, которое хорошо описывает дисперсию показателя преломления для ХС в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне. Предполагая коэффициент B=2,219, показатели преломления 2,285 и 2,415 при 945 нм для пленок As_2S_3 и Se соответственно, были получены из экстраполяции спектров дисперсии показателя преломления (рис.2.4).

Используя показатель преломления при 945 нм, мы смоделировали оптические колебания во время роста толщины пленки [64], показанные на рис. 2.5, используя аналитический метод огибающих кривых, предложенный Сванепоелом.



a b

Рис. 2.5. Смоделированные оптические колебания во время роста толщины пленки для пленок As_2S_3 (a) и Se (b) [64].

Как видно из рис. 2.5, каждый пик колебаний соответствует определенному значению толщины пленки, а изменение толщины от минимума к максимуму составляют 103 нм и 98 нм для пленок As_2S_3 и Se соответственно. Экспериментально измеренные колебания интенсивности пропускания во время роста показаны на рис. 2.6.

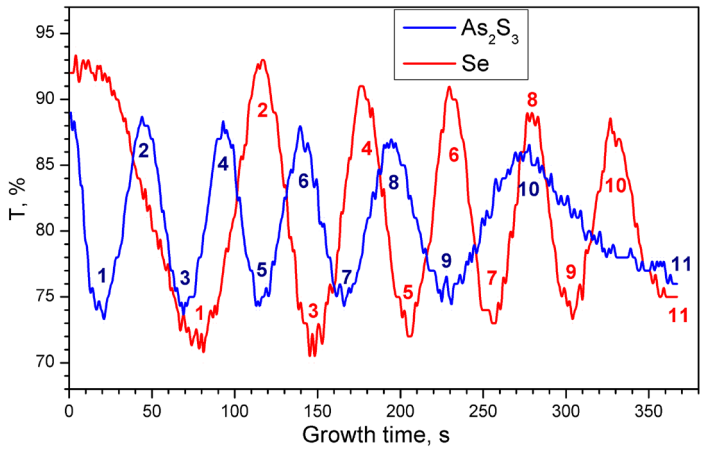


Рис. 2.6. Экспериментально измеренные колебания интенсивности пропускания в процессе роста для пленок As_2S_3 и Se [64].

При анализе толщины пленок по спектрам пропускания после их напыления было установлено, что значение толщины находится в пределах 1% от рассчитанной по предложенному методу [64].

2.2 Методики синтеза, сенсибилизации и получения фоточувствительных пленок на основе карбазол-содержащих полимеров.

Исследования, проведенные в рамках данной работы, показали возможность использования азополимерных карбазол-содержащих материалов в качестве регистрирующей среды для получения рельефных дифракционных структур. До изучения азополимеров были протестированы карбазол-содержащие фоточувствительные полимеры. Был синтезирован ряд карбазолсодержащих соединений, а именно полиэпоксипропилкарбазол (ПЭПК), полиэпитиопропилкарбазол (ПЭТПК) и сополимеры ПЭТПК:глицидилбутират (ПЭТПК:ГБ) [71].

Мономерные звенья эпоксипропислкарбазола и эпитиопропилкарбазола получали из чистого карбазола по схемам, представленными в [71]. ПЭПК и Т-ПЭПК получали реакцией полимеризации эпоксипропилкарбазола в щелочной среде (1-3% щелочи) по анионному механизму при температуре 80-120˚С в течение 2-6 часов. Полимеризация при высоких температурах приводит к образованию олигомеров с молекулярной массой 2000-4000. Полученные олигомеры были очищены путем двойного переосаждения в метаноле. Для полной сушки их выдерживали в вакуумном сушильном шкафу при 50˚С до постоянной массы. Молекулярная масса составляла от 2000 до 3000. Температура стеклования варьировала от 73˚С до 80˚С. На рисунке 2.7 показаны химические структуры синтезированных полимеров.

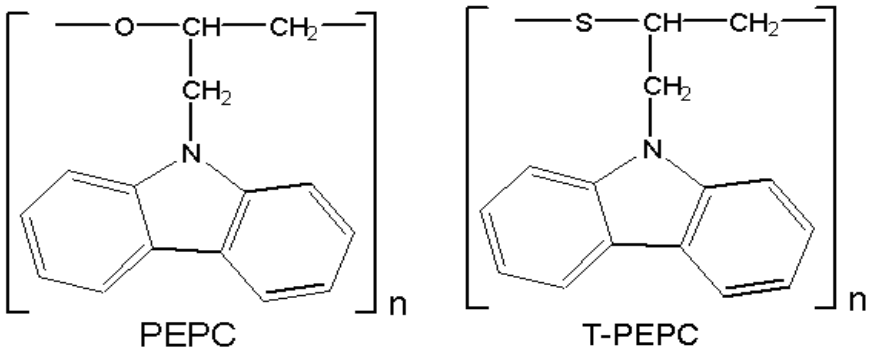


Рис.2.7. Химическая структура синтезированных полимеров ПЭПК и Т-ПЭПК.

В качестве фотосенсибилизатора полимер содержал 10 масс% трийодометана CHI_3 [72]. Нанесение полимерных слоев осуществлялось из 10-15% растворов в толуоле или хлорбензоле на гибкую подложку полиэтилентерефталата (лавсан) с помощью поливочной машины менискового типа, либо на жесткую стеклянную подложку с помощью

центрифуги. Толщина полученных слоев варьировала от 0,2 до 5 мкм. При необходимости получения более толстых слоев приготовлялись растворы концентрацией более 20%. Сушка слоев осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 60˚С в течение 6 часов. Толщину полученных слоев контролировали с помощью модифицированного интерференционного микроскопа МИИ-4 [73,74].

Для исследования структуры синтезированных полимеров измерялись ИК спектры данных соединений в твердой фазе на приставке НПВО (Нарушенное полное внутреннее отражение) с помощью фурье-спектрофотометра Spectrum 100 FTIR (PerkinElmer) в области 4000 - 650 $см^{-1}$ (2,5 - 15,4 мкм).

На рис. 2.8. показан ИК спектр полимера ПЭПК, где на вставке показано, каким частотам соответствует карбазол.

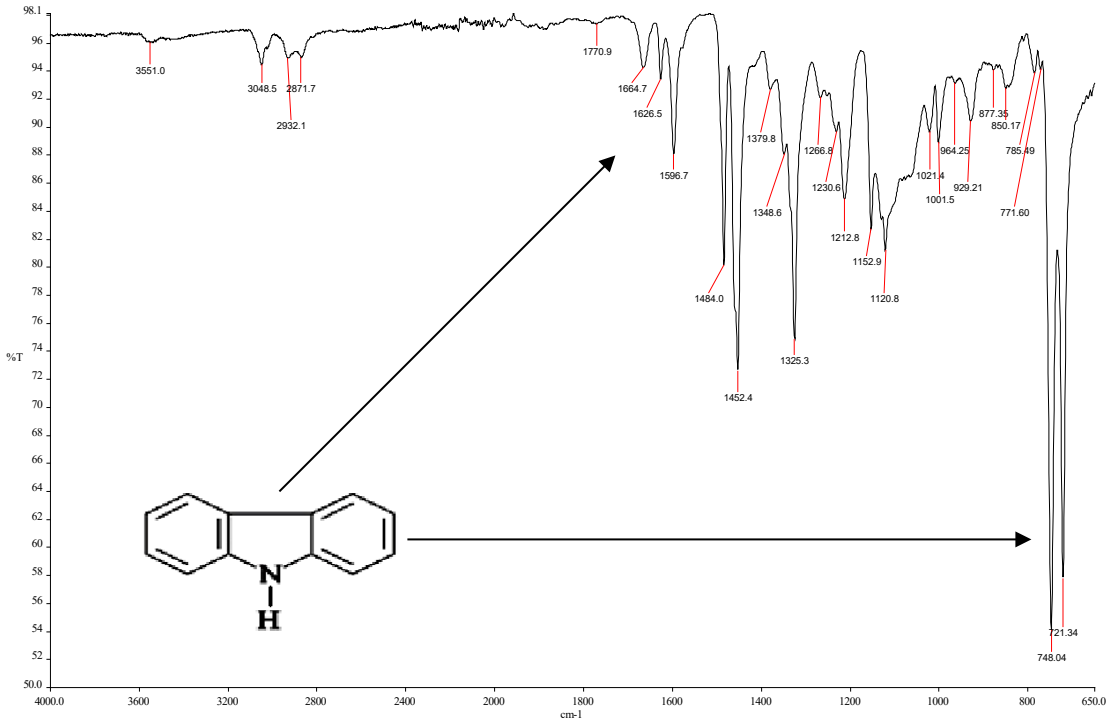


Рис. 2.8. ИК спектр полимера ПЭПК.

Химическая структура синтезированных карбазол-содержащих полимеров подтвердили с помощью ИК спектров данных веществ путем идентификации частот, характерных для данных соединений и подтверждающих структуру полученных соединений.

Из данных ИК-спектров можно отметить присутствие соединений с серой -CH-S-CH_2, свидетельством чего является наличие характерных для тиоэфирных групп полос сильного поглощения в области волнового числа ν=657 $см^{-1}$, ν=1020 $см^{-1}$, ν=1069 $см^{-1}$, так и полос

слабого поглощения в области ν=2464,8 $см^{-1}$ и ν=2598,8 $см^{-1}$. Исчезновение полос поглощения (ν=1020,1 $см^{-1}$ и ν=1069,9 $см^{-1}$, соответствующих связям тиоэфирной группы -CH-S-CH_2 в спектре полимера Т-ПЭПК, подтверждает процесс полимеризации мономера. Присутствие карбазольных ядер подтверждается наличием характерных полос поглощения в области ν=720,19 $см^{-1}$, ν=746,17 $см^{-1}$, и ν=1596,1 $см^{-1}$.

Структура сополимера Т-ПЭПК:ГБ подтверждается в ИК спектре появлением новой полосы поглощения в области ν=1728,4 $см^{-1}$, характерной для карбонильной группы C=O, присутствующей в соединении глицидил бутирата, и усилением полос поглощения в области ν=2871,9 $см^{-1}$ и ν=2955,1 $см^{-1}$, характерных для метильных групп. Поглощение в области ν=3342,4 $см^{-1}$, характерное для OH групп, также присутствует в спектре сополимера с глицидил бутиратом.

Присутствие фрагментов глицидил бутирата также подтверждается улучшением термопластичности сополимера. Было замечено уменьшение температуры стеклования на 8-10˚C и увеличения степени адгезии слоев к гибким подложкам полиэтилентерефталата, и жестким стеклянным подложкам.

Для установления соответствия структуры полимеров и мономеров, а также для сравнения, все ИК пики поглощения были проанализированы и соотнесены соответствующим функциональным органическим группам полимеров. В таблице 2.1 показано данное соотнесение пиков.

Таблица 2.1. ИК пики поглощения проанализированных полимеров и соотношение соответствующим функциональным органическим группам.

Мономер ЭПК	полимер ПЭПК	сополимер Т-ПЭПК:ГБ	Соотнесение пиков функциональным группам
3045	3047	3047	Aromatic C-H stretch
	2924	2924	CH_2 antisymetric stretch
	2856	2856	CH_2 symetric stretch
		1704	C=O stretch
1624	1625	1625	Ring stretch
1452	1451	1451	“scissors” CH_2 bend overlapped with “sideways” ring stretch
1383	1378	1381	CH_3“umbrella” symmetric bend
1334	1334	1332	$C_{aromatic}$-N stretch
1324	1324	1324	CH bend
		1246	C(O)-O-C stretch

1230	1230		$C_{carbazole}$-N stretch
1152	1152	1152	C-C main chain or CH_2 rocking
1122	1120	1120	carbazole
1020	1018	1026	Ortho-substituted aromatic cycle
747	746	746	Out-of-plane bending of aromatic C-H
721	720	720	Concerted rocking of the CH_2

Для получения карбазол-содержащего азополимера использовался мономер на основе карбазола (N-эпоксипропилкарбазол, ЭПК) и азокраситель Disperse Orange 3 (DO) [75]. Dipserse Orange 3 (4-(4-нитрофенилазо)анилин) с содержанием красителя 90% и молекулярной массой 242 был приобретен в качестве коммерческого продукта у компании Sigma-Aldrich. Молекула DO была химически присоединена к мономеру ЭПК по схеме поликонденсации при температуре 120º С в течение 4 часов. Молярное соотношение между ЭПК и DO составляло 90/10. Полученный азополимер очищали осаждением в гексане, а затем в метаноле. Схема химического синтеза и структура ЭПК:DO (90:10) представлена на рис. 2.9.

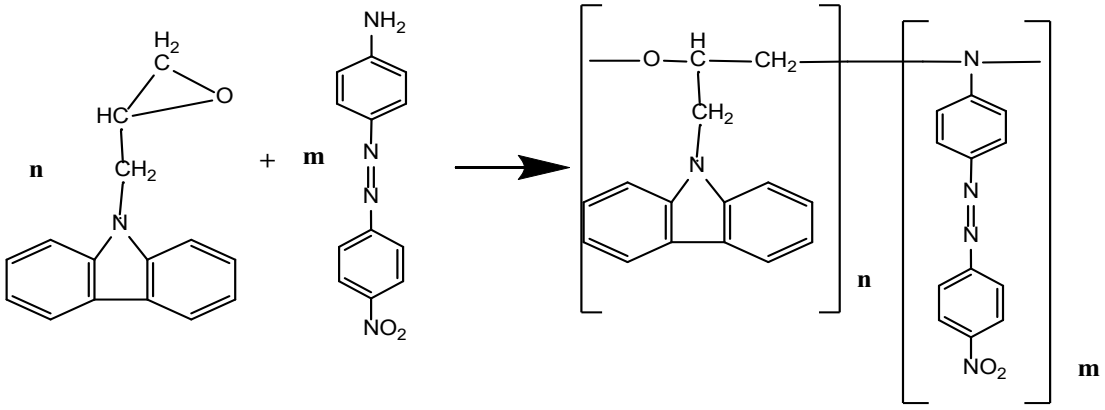


Рис. 2.9. Схема химического синтеза и структура ЭПК:DO (90:10) [75]

Получение тонких пленок на основе синтезированных полимеров

Полив растворов осуществляли на стеклянные подложки диаметром 50 мм с помощью метода центрифугирования [76]. Для этого использовался программируемая установка SCS Spincoat G3P-8 [77] (рис.2.10).

Цикл полива (общей продолжительностью 50 секунд): в течение первых 10 секунд наносили раствор на стеклянную подложку, затем в течение 10 секунд подложка ускорялась до 3000 об/мин и сохраняла скорость оборотов 20 секунд. В течение последующих 10

секунд подложка останавливалась. Полив осуществляли при комнатной температуре и в атмосфере воздуха. Полученные слои сушили при комнатной температуре в течение суток.



Рис. 2.10. Программируемая установка полива тонких слоев из раствора SCS Spincoat G3P-8.

Растворы разной концентрации полимера полиэпоксипропилкарбазола (ПЭПК) (от 2.5% до 12.5%) готовили в химически чистом толуоле при комнатной температуре. Для изучения влияния йодоформа полимерные слои поливали как с йодоформом, так и без. Составы с йодоформом содержали 10 масс% йодоформа CHI_3 от массы полимера. Исследовали пять составов ПЭПК со следующей концентрацией полимера в растворе толуола: 2.5%, 5%, 7.5%, 10%, 12.5%. Составы без йодоформа поливали с концентрацией полимера 10% и 15%.

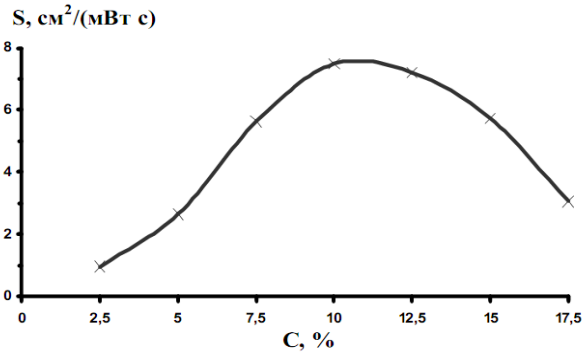


Рис.2.11. Зависимость фоточувствительности *S* полимерных слоев из ПЭПК от концентрации CHJ_3 в ФПС. $E_{обл}$=5.5 мВт/см^2 [78].

Зависимость фоточувствительности от концентрации йодоформа CHI_3 в КП была исследована в [78] и экспериментально определено оптимальное содержание йодоформа, составившее 10 мас.%. Как было показано (рис. 2.11), с ростом концентрации CHJ_3 в интервале 5÷10-12 мас.% фоточувствительность растет более чем в три раза, а при дальнейшем увеличении концентрации CHI_3 заметно уменьшается. Необходимо также отметить, что при концентрациях трийодометана более 12% из-за кристаллизации CHI_3 ухудшаются оптические свойства полимерных слоев.

2.3 Методики измерения и анализа оптических и физических параметров полученных тонких пленок и наноструктур.

Важнейшими характеристиками тонких фоточувствительных слоев являются оптические константы, а также край фундаментального поглощения, что определяет возможность использования материала в той или иной области. Причем эти константы сложным образом зависят от внешних воздействий (температуры, оптического экспонирования, облучения электронами, ионами и др. частицами) [79-84].

Результаты исследований регистрирующих сред показывают, что под действием электромагнитного излучения различного типа (лазерный луч, электронный луч, некогерентное излучение) как ХС материалы, так и аморфные полимеры, изменяют свои оптические свойства такие, как положение края оптического поглощения, коэффициенты пропускания, показатель преломления, ширина запрещенной зоны и другие [85,86].

Известно, что край оптического поглощения в ХС характеризуется коэффициентом поглощения α, который растет с увеличением энергии фотонов (спектральное правило Урбаха) [87]. Оптические фотоны с энергией меньше оптической ширины запрещённой зоны (E_g^{opt}) поглощаются слабо, и для них материал является более прозрачным. То есть для энергий $h\nu \leq E_g^{opt}$ халькогенидный материал прозрачен и может быть использован, к примеру, для инфракрасной оптики, в качестве оптических волокон [88,89].

На рис. 2.12 представлен спектр поглощения для многослойной структуры As_2S_3:Mn-Se [70]. Подобный вид кривой, как показали Косек и Тауц, характерен для всех ХС [90,91]. Спектр поглощения условно делится на 3 области [92]:

1) область с малым коэффициентом поглощения $\alpha < 10^0$ см$^{-1}$, которая характеризует наличие поглощения на дефектах и примесях;

2) урбаховский экспоненциальный хвост, который перекрывает интервал изменения величины коэффициента поглощения в пределах четырех порядков ($10^0<\alpha<10^4$ см$^{-1}$), и для которых наклон почти не зависит от температуры (за исключением высоких температур);

3) область сильного поглощения ($\alpha>10^4$ см$^{-1}$), обусловленная оптическими переходами между валентной зоной и зоной проводимости. Она описывается степенным законом: $\alpha=(h\nu-E_g^{opt})^r/h\nu$, из которого может быть получена «оптическая» запрещенная зона E_g^{opt} по методу Тауца, где параметр r составляет: r = ½ для прямых разрешенных переходов, r = 3/2 для прямых запрещенных переходов, r = 2 для непрямых разрешенных переходов и r = 3 для непрямых запрещенных переходов. Для большинства ХС r равен 2, и по зависимости $(h\nu\alpha)^{1/2}$ от $h\nu$ для области сильного поглощения ХС, экстраполируя линейный участок кривой на рисунке 2.13, была получена ширина «оптически» запрещенной зоны многослойной структуры As_2S_3:Mn-Se E_g^{opt} ≈1,93 эВ, которая соответствует разности величин E_c и E_v.

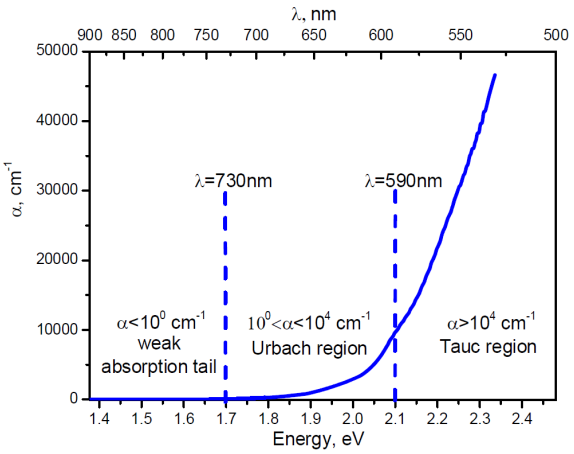


Рис. 2.12. Спектр оптического поглощения As_2S_3:Mn-Se с тремя основными областями [70].

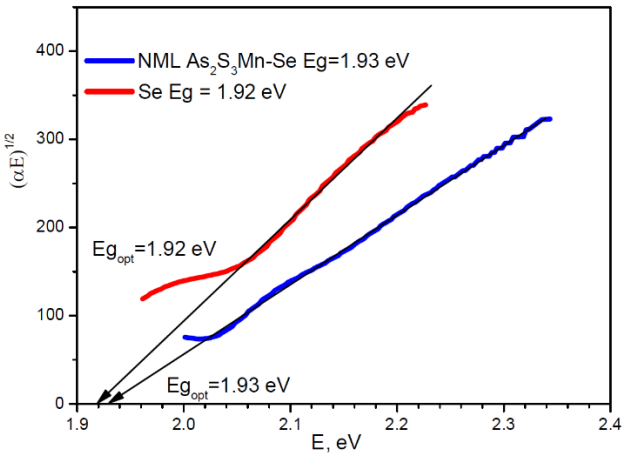


Рис. 2.13. График зависимости $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ от $\hbar\omega$ для многослойной структуры As_2S_3:Mn-Se и слоя Se [70].

Интерпретация участков поглощения на рис. 2.12 приведена в работе [70]. Считается, что сильное поглощение на участке $\alpha>10^4$ см$^{-1}$ обусловлено переходами из так называемых «хвостов» состояний возле края валентной зоны на «хвосты» состояний вблизи зоны проводимости.

Для изучения края оптического поглощения и его изменения под действием внешних факторов (засветка) был подобран источник света с энергией возбуждающего излучения $h\nu \geq E_g^{opt}$, а именно светодиод (λ=520-530 нм.) мощностью 3 Вт. Измерения оптического

пропускания до и после облучения проводились спектрофотометром SPECORD M40 (λ=300÷800 нм).

На рис. 2.14 представлены спектры пропускания для халькогенидных тонких пленок As_2S_3, Se, многослойной структуры As_2S_3-Se и подложки в зависимости от энергии электромагнитного излучения. По спектрам видно, что край поглощения Se и многослойной структуры As_2S_3-Se совпадает, что определяется краем поглощения более узкозонного Se. Край поглощения As_2S_3 смещен в более коротковолновую область.

Показатель преломления и коэффициент поглощения обычно определяются с помощью сложных компьютерных итерационных процедур с использованием как спектров пропускания, так и спектров отражения. Метод, предложенный Сванепоелом [66], позволяет рассчитывать оптические константы только по спектру пропускания. Точность метода (1%) даже выше, чем итерационных методов, причем рассматривается только спектр в оптической области, хотя формулы справедливы и в ближней инфракрасной области. Для расчета основных оптических констант каждого слоя использовали аналитический метод огибающих кривых, предложенный Сванепоелом. На основе данного метода была разработана компьютерная программа PARAV для автоматического расчета констант [93].

Этот метод позволяет вычислить оптические константы, а также толщину пленки с точностью до 1%, зависящей от точности измерения пропускания пленки (*T,%).* Для нахождения значения показателя преломления необходимо определить точные значения длин волн, соответствующих экстремумам коэффициента пропускания системы пленка-подложка.

При расчете оптических констант предполагалась оптическая однородность исследуемых пленок. Если пленка не однородна по толщине, то максимумы и минимумы спектрального распределения коэффициента пропускания нельзя соединить плавной кривой. Это в свою очередь приводит к скачкообразному характеру дисперсионных кривых оптических констант. Такая зависимость является своеобразным критерием оптической неоднородности исследуемой пленки.

Используя программу PARAV-V2.0 [93], в основе работы которой заложен вышеописанный метод, по спектрам пропускания были вычислены оптические константы такие как, показатель преломления n, коэффициент поглощения α, оптическая ширина

запрещенной зоны E_g^{opt} и ее изменение ΔE_g^{opt} для пленок As_2S_3, Se, многослойной структуры As_2S_3-Se свеженапыленных и после внешнего воздействия (засветкой).

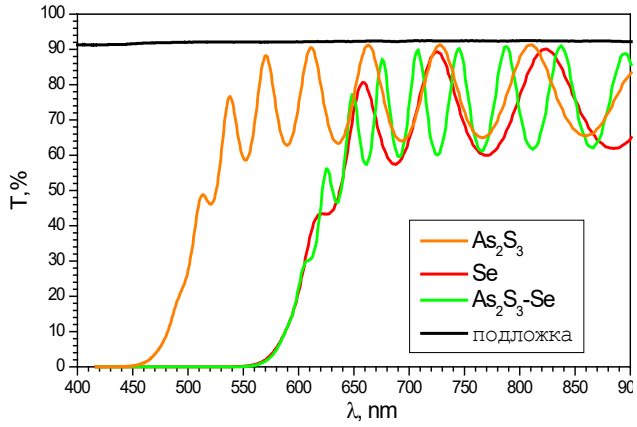


Рис. 2.14. Спектр пропускания слоев As_2S_3, Se, МНС As_2S_3-Se и подложки.

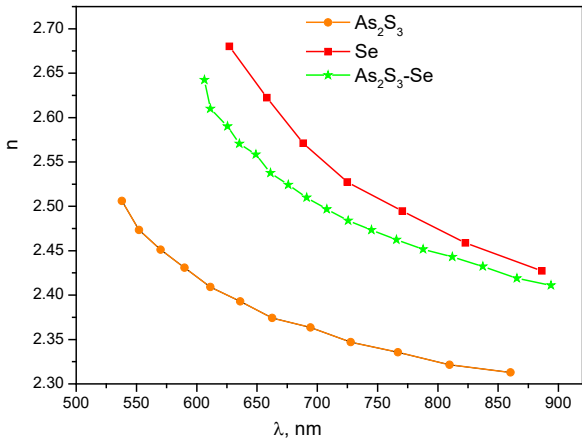


Рис. 2.15. Дисперсия показателя преломления *n=f(λ)* для всех составов слоев As_2S_3, Se, и МНС As_2S_3-Se.

Рисунок 2.15 представляет дисперсию показателя преломления *n=f(λ)* для всех составов слоев As_2S_3, Se, и многослойной структуры As_2S_3-Se. Из рисунка, во-первых, видно, что величина показателя преломления зависит от длины волны света. Во-вторых, показатель преломления многослойной структуры находится между значениями для As_2S_3 и Se. Значение показателя преломления на длине волны $\lambda \rightarrow \infty$ *(n(0)* представлены в Таблице 2.2

Зависимость показателя преломления n от длины волны анализируется с помощью дисперсионной модели, основанной на одноосцилляторном подходе. Согласно этой модели, показатель преломления n связан с энергией падающего фотона hν уравнением

$$(n^2 - 1) = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (h\upsilon)^2}\ , \qquad (2.1)$$

где E_0 - определяет энергию одиночного осциллятора, связанного со средней энергетической щелью, т. е. с энергией химической связи между атомами, входящими в аморфную матрицу, и E_d дисперсионная энергия, характеризующая силу межзонных переходов.

Оптическая ширина запрещенной зоны E_g определялась по закону Тауца, $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$. На рисунке 2.16 представлена зависимость оптической ширины запрещенной зоны от

состава для аморфных тонких пленок As_2S_3, Se, и многослойной структуры As_2S_3-Se найденной из графиков, построенных в координатах Тауца.

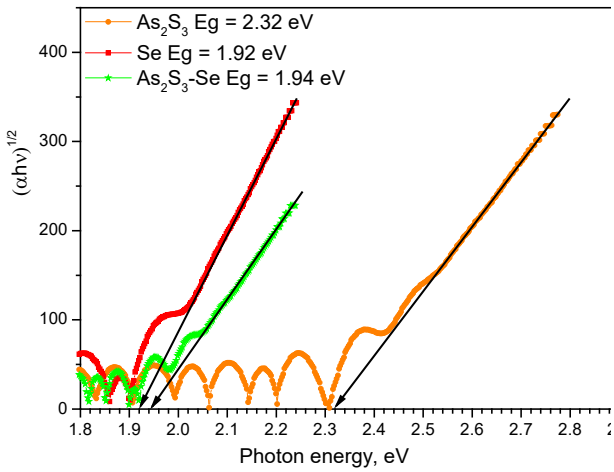


Рис. 2.16. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от состава для аморфных тонких пленок As_2S_3, Se, и МНС As_2S_3-Se

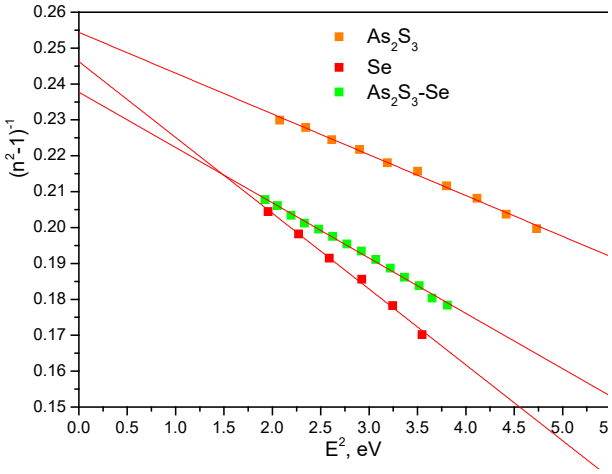


Рис. 2.17. Дисперсионная кривая коэффициента преломления в координатах $(n^2-1)^{-1}=f(h\nu)^2$ для аморфных тонких пленок As_2S_3, Se, и МНС As_2S_3-Se.

Зная показатель преломления, можно построить дисперсионную кривую коэффициента преломления в координатах $(n^2-1)^{-1}=f(h\nu)^2$ (Рис. 2.17). Далее, были построены зависимости $(n^2-1)^{-1}\sim(h\nu)^2$, а затем проведена их подгонка методом наименьших квадратов к прямой линии (см. рис. 2.17). Точки, соответствующие максимальной энергии фотонов на рис. 6, отклонялись от прямолинейной зависимости; поэтому они были исключены из рассмотрения при оценке параметров E_d и E_0 и не нанесены на рис. 2.17.

Таким образом, был получен набор кривых (Рис. 2.17) для всех составов. И посредством экстраполяции полученной линии вплоть до ее пересечения с осью $(h\nu)^2=0$, можно получить статический коэффициент преломления $n(0)$ и статическую диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(0)=n^2(0)$, то есть величины, не зависящие от энергии квантов поглощаемого излучения.

Большие значения коэффициента преломления n и E_0, E_d приводят к большой дисперсии для всех халькогенидных составов, которая наблюдается в области сильного поглощения вблизи фундаментального края поглощения.

Используя данные графиков из рисунка 2.17, были вычислены значения E_0 и E_d. и представленные в таблице 2.2. Например, в работе [94] для $As_{12.6}Ge_{23.8}S_{63.6}$ было найдено, что $E_0 \approx 2E_g$. В нашем случае для аморфных тонких пленок As_2S_3, Se, и многослойной структуры As_2S_3-Se $E_0 \approx 2E_g$, что находится в хорошем согласии с результатами авторов [94,95].

Таблица 2.2. Оптические параметры полученных слоев.

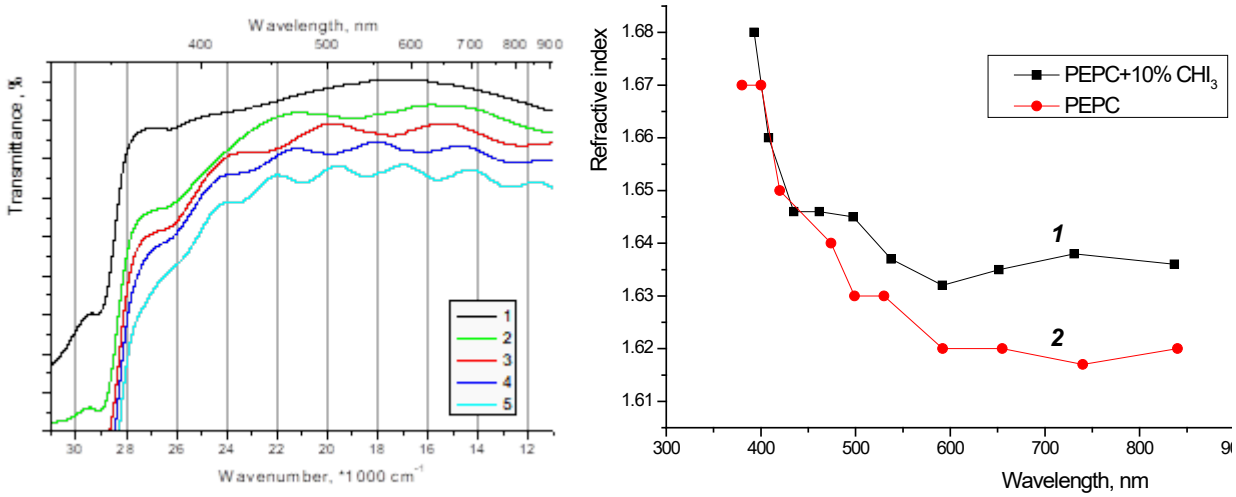
Состав пленки	*d*, нм	*n(0)*	E_d, эВ	E_0, эВ	E_g, эВ
монослой As_2S_3	1400	2.221	18.594	4.730	2.32
монослой Se	1000	2.250	13.897	3.414	1.92
многослойная структура As_2S_3-Se	2400	2.282	16.522	3.928	1.94

Из данных, приведенных в этой таблице, видно, что E_0 хорошо согласуется по теории с оптической шириной запрещенной зоны ($E_0 \approx 2E_g$) только для слоев As_2S_3. E_0 для слоев Se на ~ 11 % меньше $2E_g$, а E_0 для НМС As_2S_3–Se примерно на 4 % больше.

Модель Вемпла-ДиДоменико связывает энергию дисперсии E_d с другими физическими параметрами материала следующим эмпирическим соотношением [96]: $E_d(eV)=\beta N_c Z_a N_e$, где N_c — эффективное координационное число катиона, ближайшего к аниону, Z_a — формальная химическая валентность аниона, N_e — эффективное число валентных электронов на анион, а β — двузначная константа с ионным или ковалентным значением ($\beta i = 0{,}26 \pm 0{,}03$ эВ и $\beta c = 0{,}37 \pm 0{,}04$ эВ соответственно). Для исследуемого As_2S_3 принято, что $Z_a=2$, $\beta=0{,}37\pm0{,}04$ эВ и $N_e=9{,}3$, что определяется стехиометрией стекла. Исходя из этих предположений, любое различие в E_d, полученное по модели Вемпла-ДиДоменико, вероятно, будет связано с различием в N_c, эффективном координационном числе мышьяка, которое указывает на структуру сетки стекла. Объяснение, предложенное Вемплем [97] для наблюдаемой разницы между экспериментальными значениями E_d для кристаллической и аморфной форм соединения $As_{40}S_{60}$, дающее значения эффективного координационного числа (3,6 и 3,2 соответственно), превышающие теоретически ожидаемые $N_c= 3$, полностью основывался на различиях в компактности структуры [96]. В случае Se в аморфной форме связи между цепями увеличивают эффективное координационное число выше значения ближайшего соседа, и эти взаимодействия фактически теряются или, по крайней мере,

значительно уменьшаются. Следующим оптическим эффектом является уменьшение силы осциллятора переходов неподеленной пары в зону проводимости [96].

На рис.2.18(а) показаны спектры пропускания слоев ПЭПК с йодоформом, политые из растворов разной концентрации. Пленки обладают высокой оптической прозрачностью (>80) в видимой и ультрафиолетовой областях. Хорошее качество поверхности и однородность пленок было подтверждено появлением интерференционных полос в спектрах пропускания, свидетельствующее о равномерной толщине и малом рассеянии/поглощении в пленке. Причем заметно, что с увеличением концентрации полимера в растворителе число пиков интерференции растет, что говорит об увеличении толщины слоя. С помощью огибающих кривых Tmax (T_M) и Tmin (T_m) в спектрах пропускания были рассчитаны показатель преломления на разных длинах волн.



а б

Рис. 2.18. Спектры пропускания (а) слоев ПЭПК с 10% CHI_3, полученные из растворов 1 – 2,5%, 2 – 5%, 3 – 7,5%, 4 – 10%, 5 – 12,5%, и дисперсия показателя преломления (б) полимерной пленки ПЭПК (с 10% йодоформом (1) и без йодоформа(2)).

По данным кривым были рассчитана дисперсия показателя преломления полимерной пленки ПЭПК с 10% йодоформом и без йодоформа, приведенные на рис.2.18(б).

По спектрам пропускания также были вычислены толщины пленок, политых из растворов разных концентраций. В таблице 2.3 представлены рассчитанные толщины пленок ПЭПК как с йодоформом, так и без него.

Таблица 2.3. Толщины полученных пленок, рассчитанные из спектров пропускания.

Пленка ПЭПК с йодоформом	Толщина, нм	Пленка ПЭПК без йодоформа	Толщина, нм
1	200 ± 30	1	690 ± 10
2	280 ± 20	2	900 ± 10
3	450 ± 10		
4	820 ± 10		
5	950 ± 10		

Для наблюдения и регистрации фото-стимулированных эффектов в слоях As_2S_3 и многослойной структуры As_2S_3-Se в качестве источника света были использованы яркие светодиоды (λ=520-530 нм и 590-600 нм, P=3 Вт). Спектры оптического пропускания измерялись до и после световой экспозиции (Рис. 2.19). Диаметр светового пучка падающий на образец составлял примерно ∅~10 мм и мощность падающего излучения была порядка 50 мВт/см^2.

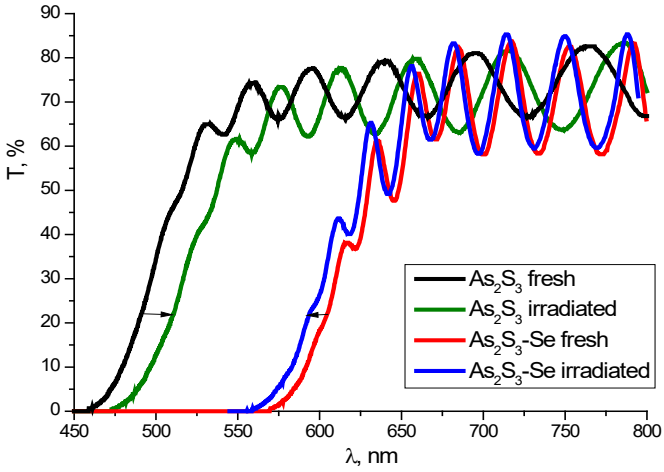


Рис. 2.19. Спектры оптического пропускания измерялись слоев As_2S_3 и многослойной структуры As_2S_3-Se до и после световой экспозиции.

Обнаружено, что в отличии от монослоя As_2S_3 многослойная структура по-другому реагируют на оптическую засветку. Классический эффект, наблюдаемый в слоях сульфида мышьяка, состоит в сдвиге края поглощения слоя в длинноволновую область (так называемый эффект фото-потемнения) [98], в полученных многослойных структурах был обнаружен противоположный эффект – фотопросветления.

Модернизированная методика измерения толщин полученных слоев с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

Для измерения толщин использовался интерференционный метод, реализованный, в микроинтерферометре МИИ-4, основанном на принципе двухлучевой интерференции и построенном на использовании отраженного света.

Толщина непрозрачной пленки *h*, измеренная на двухлучевом микроинтерферометре МИИ-4, прямо пропорциональна смещению полос *c* и обратно пропорциональнао расстоянию между полосами *b*, и определяется по формуле (2.2)

$$h = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{c}{b}, \qquad (2.2)$$

где λ – длина волны используемого света.

Модернизация микроинтерферометра МИИ-4 состояла в установке компьютерной системы регистрации интерференционной картины (цифровая фотокамера Logitech HD Webcam C310 1280x720pxs с передачей изображения в компьютер). Это позволило упростить процесс измерения толщины и обрабатывать изображение полученной интерференционной картины непосредственно на экране монитора компьютера. Для более точной оценки измеряемых толщин по сохраненным интерферограммам было разработано программное обеспечение OpticMeter, позволяющее представить интерференционную картину в аналитической форме и рассчитать расстояние между полосами и смещение полос [99]. Методы разработанного программного обеспечения основаны на построение математической модели интерферограмм и определении линий максимумов и минимумов в интерферограмме методом наименьших квадратов.

Для того чтобы с высокой точностью определить параметры *b* и *c* необходимо с соответствующей точностью построить линии экстремумов (минимумов либо максимумов) для центральных несмещенных и смещенных полос интерферограммы. Для этого, определяются множества экстремальных точек заданного типа (min или max), содержащихся в выбираемых интерактивным образом трех прямоугольных областях N_1, N_2 и N_3 (Рис. 2.20b). Важно, что каждым прямоугольником накрываются только точки одного, заранее выбранного для данного акта измерения экстремального типа (областей минимумов на Рис. 2.20). Прямоугольники располагаются в областях с наилучшим качеством изображения центральных полос. Прямоугольники N_1 и N_2 расставляются таким образом,

чтобы они накрывали соседние множества экстремальных точек одного типа и позволяли определить ширину интерференционных полос *b* как разность по модулю ординат линий $|J_1 - J_2|$. Прямоугольник N_3 позиционируется так, чтобы он накрывал смещенное по отношению к множеству N_2 множество экстремальных точек N_3, так что разность по модулю $|J_3 - J_2|$ определяет смещение *c* интерференционных полос. Искомая толщина *h* определяется, таким образом, по формуле:

$$h = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{c}{b} = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{|J_3 - J_2|}{|J_1 - J_2|}. \qquad (2.3)$$

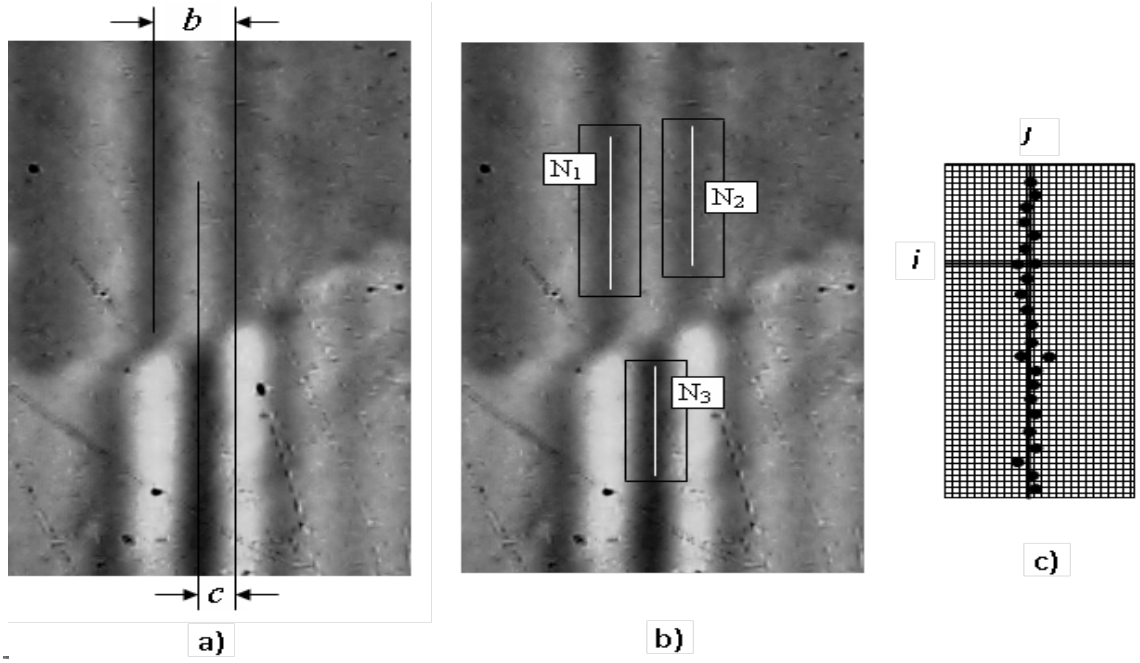


Рис. 2.20. Пример интерферограммы. a) *b* – ширина интерференционных полос; *c* – смещение полос, обусловленное толщиной пленки; b) Интерактивный выбор областей N_1, N_2 и N_3; c) Определение ординаты J линии экстремальных точек в областях N_i [73]

В реальном процессе измерения строгую параллельность границам кадра достигнуть не удается и множество экстремальных точек (по одной в каждой строке) будет расположено вдоль наклонной к вертикальной границе линии. Аналитическое определение положения указанной линии было осуществлено математическими методами аппроксимации линейными функциями по методу наименьших квадратов. Для этого, для каждого прямоугольника ищется приближающая функция для линии экстремумов в виде,

где *a* и *b* – искомые параметры. Следуя стандартному методу наименьших квадратов, были получены аналитические выражения для линий экстремумов во всех трех прямоугольниках N_1, N_2 и N_3. По физическому условию эти линии должны быть параллельными между собой, так что расстояние δ между ними в общей системе координат определится по формуле (2.4):

$$\delta = \frac{|b_1 - b_2|}{\sqrt{a_1^{\,2} + 1}}. \qquad (2.4)$$

Окончательное выражение для искомой толщины *h* имеет вид:

$$h = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{c}{b} = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{|b_3 + Y_3 - b_2 - Y_2|}{|b_1 + Y_1 - b_2 - Y_2|} \qquad (2.5)$$

Здесь, введены расстояния Y_1, Y_2 и Y_3, на которые соответствующие прямоугольники отстоят от левой вертикальной границы кадра.

Для оценки достоверности данных измеряемых толщин был проведён следующий эксперимент. На стеклянную полированную подложку был нанесен тонкий слой алюминия методом термического испарения в вакууме, причем часть подложки была экранирована при нанесении слоя для образования ступеньки, имеющую четкие границы.

Экспериментальное измерение толщины пленки провели с помощью модернизированного МИИ-4 с программной обработкой интерферограммы, и с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа высокого разрешения NanoStation II (производство Surface Imaging Systems, Германия) (измерения проведены в Национальном Центре Исследования и Тестирования Материалов Технического Университета Молдовы). Расчет показал, что толщина ступеньки тонкой пленки, измеренная на МИИ-4, составляет 15 нм ± 5 нм, измерения же на сканирующем атомно-силовом микроскопе дали значение 14 нм ± 2 нм. Эти данные говорят о том, что в области толщин d <100 нм расхождение между измеренным значениями толщины пленки с помощью двух разных методов составляет около 7%. При толщинах образцов d> 100 нм расхождение уменьшается до 3-5%. Это объясняется тем, что относительная погрешность измерения толщин пленок d с помощью интерферометра МИИ-4 уменьшается с ростом толщины измеряемых пленок.

Использование модернизированного микроинтерферометра МИИ-4 с разработанным программным обеспечением показало высокую точность измерения толщин субмикронных пленок. По сравнению с традиционными устройствами для измерения толщин, таких как

профилометры и атомно-силовые микроскопы, этот метод является более быстрым, бесконтактным, и не требует специальной пробоподготовки. Комбинированная система микроинтерферометра с оптическим микроскопом дает возможность не только оценивать толщину пленки, но и наблюдать и сохранять топографию поверхности пленки. Все это делает это метод удобным и перспективным для исследователей, особенно в области тонкопленочных покрытий.

Таким образом, толщины пленок ПЭПК с йодоформом, политых из растворов различной концентрации, были померены как на микроскопе МИИ-4, так и рассчитаны из спектров пропускания [74]. В таб. 2.4 для сравнения представлены результаты данных измерений.

Таблица 2.4. Результаты измерения толщины пленок, полученные из расчетов спектров пропускания, и с помощью МИИ-4.

Пленка ПЭПК с 10% йодоформа	Толщина, нм (рассчитанная из спектров пропускания)	Толщина, нм (померенная с помощью МИИ-4)	Разница измерений толщин, нм
1	200 ± 30	170 ± 15	30
2	280 ± 20	300 ± 15	20
3	450 ± 10	460 ± 15	10
4	820 ± 10	830 ± 15	10
5	950 ± 10	940 ± 15	10

Как видно из таблицы, разница толщин пленок, измеренных разными методами, зависит от измеряемых величин. При толщине пленок от 500 нм и выше, разница составляет 10 нм, что находится в пределах ошибок методов измерения и расчета. Сравнимость результатов, полученных разными методами, достаточно высока (в пределах 10 нм для пленок толщиной 500-1000 нм, и до 30 нм для тонких пленок толщиной около 200 нм), что позволяет использовать метод расчета толщины пленок из спектров пропускания.

Так как все пленки были политы в одинаковых условиях, и отличались только концентрацией полимера в растворителе, можно построить зависимость толщины пленки от концентрации раствора. На рис. 2.21. представлена зависимость толщины пленки, измеренной двумя методами, от концентрации раствора при указанных условиях полива.

Исходя из этой зависимости, можно получать пленки заданной толщины, изменяя лишь концентрацию полимера в растворе. Параметры процесса полива при этом остаются неизменными.

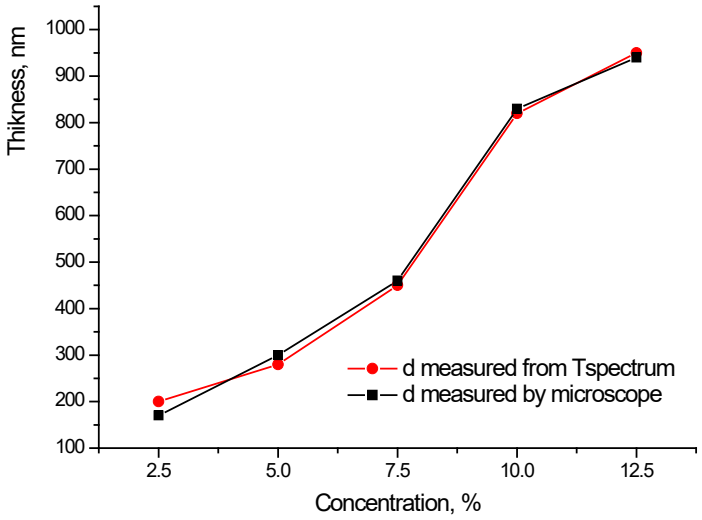


Рис. 2.21. Зависимость толщины пленки от концентрации раствора при одинаковых условиях полива.

Также был проведен эксперимент по определению влияния скости вращения подложки на толщину получаемого слоя. Для этого растворы полимера ПЭПК различной концентрации (3%, 5%, 10% и 15%) были политы на стеклянные подложки при скоростях вращения от 500 до 7000 об/мин. Была обнаружена слабая зависимость получаемых толщин от скорости вращения, не более 8% для сильно-концентрированных растворов. Для более слабо-концентрированных растворов (3%-5%) зависимость толщины от скорости не превышала 1%.

2.4 Выводы к главе 2.

1. Методом компьютерно-управляемого последовательного термического испарения в вакууме из двух источников были получены в одном технологическом цикле как отдельные многослойные образцы Se, As_2S_3, $As_{37}S_{58}Ge_5$, $As_2S_3Mn_{2\%}$, $As_2S_3Cr_{4\%}$, так и многослойные наноструктуры ХС-Se с возможностью вариации толщины каждого монослоя в пределах нескольких нанометров. Технология позволяет наносить тонкие пленки с нанометровой толщиной монослоя от 0,005 мкм (количество монослоев ~100) до общей толщины образца

многослойной наноструктуры ~3,0 мкм. Установлено, что край оптического поглощения многослойной структуры ХС-Se близок к краю поглощения многослойного Se, полученного в том же процессе осаждения, таким образом, многослойный Se определяет область пропускания многослойной наноструктуры ХС-Se.

2. Синтезирован ряд карбазол-содержащих соединений (ПЭПК, Т-ПЭПК, Т-ПЭПК:ГБ) на основе N-эпоксипропилкарбазола (ЭПК), в которые для повышения фото- и поляризационной чувствительности были добавлены йодоформ (до 10 масс.%) и дисперс-оранжевый (до 50 масс.%). Для получения тонких пленок оптического качества из исследуемых фотополимеров были разработаны технологические карты полива тонких пленок из растворов на установке SCS Spincoat G3P-8.

3. Метод Сванепойла (огибающих экстремумов) был применен для расчета оптических констант МТС из спектров пропускания, что позволяет производить расчет показателя преломления с точностью 2%. Оптические параметры МНС ХС-Se в целом и составных нанослоев ХС и Se рассчитываются на основе одноосцилляторной модели. Отличие экспериментальных оптических параметров МНС ХС-Se от одноосцилляторной модели свидетельствует о наноструктурировании образцов. В многослойной наноструктуре Se находится в аморфной форме «цепочка-цепочка», что увеличивает значение эффективного координационного числа, и взаимодействия между Se и ХС теряются или, по крайней мере, значительно уменьшаются. В тоже время было обнаружено, что составляющие наноструктуру отдельные нанослои хорошо описываются этой моделью независимо от состава.

4. Сравнение значений толщин пленок (до 10 нм), полученных с помощью компьютезированного МИИ-4 с программным обеспечением OpticMeter и спектрофотометрическим методом, позволяет использовать неразрушающую методику огибающих экстремумов для расчета толщины пленок при одновременном расчете показателя преломления.

3. СКАЛЯРНЫЕ ФОТО- И ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУРАХ И В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ИЗ КАРБАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ.

3.1 Формирование дифракционных структур с помощью скалярных фото- и электронно- стимулированных процессов в слоях халькогенидных стекол, в многослойных наноструктурах XC-Se и в карбазол-содержащих полимерах.

Световая волна характеризуется как амплитудой вектора электрической напряженности E (пропорциональной интенсивности света $I=E^2$), так и направлением этого вектора (поляризация света). В основном фотохимические, фотоструктурные и фотоэлектрическое действия излучения оказываются обусловленными именно амплитудой вектора электрической напряженности E. Такое взаимодействие называется скалярным взаимодействием.

Одним из новых направлений исследований в области, посвященной регистрирующим материалам для задач голографии, является изучение фоточувствительных сред с возможностью прямого рельефообразования в процессе экспонирования [11,28,42]. При этом высокие значения ДЭ, определяемые глубиной и формой рельефа, достигаются как выбором подходящей регистрирующей среды, так и условий голографической записи [100]. На рис. 3.1 показаны основные фото- и электронно-стимулированные изменения свойств, происходящие в регистрирующих средах на основе ХСП и полимеров.

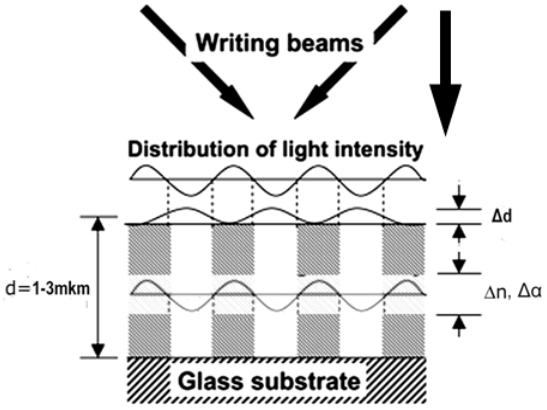


Рис. 3.1. Основные фото- и электронно-стимулированные изменения свойств регистрирующих сред на основе ХСП и полимеров.

Тип интерференционной картины, которая используется в голографической записи дифракционных структур, и, в частности, дифракционных решеток, и определяющая скалярное либо векторное взаимодействие излучения с материалом, определяется поляризацией интерферирующих лучей [101,102]. В данной главе, под скалярным взаимодействием излучения с материалом и скалярными фотостимулированными процессами подразумевается взаимодействие, которое определяется только скалярной величиной интенсивности света, и не зависит от направления электрического вектора светового поля. В случае скалярной голографической записи в процессе облучения регистрирующей среды когерентными световыми пучками происходит перераспределение энергии светового излучения в пространстве и формируется стационарная интерференционная картина, представляющая собой пространственно-периодическое чередование светлых и темных полос [103]. Период такой интерференционной картины (Λ) определяется длиной волны записывающего излучения λ_{rec} и углом схождения двух лучей Θ согласно формуле $\Lambda = \lambda_{rec}/(2\sin(\Theta/2))$. Период Λ увеличивается с увеличением длины волны записи и уменьшением угла схождения θ. В области схождения двух лучей одинаковой интенсивности (I_1=I_2), интенсивность интерференционной картины в точке x ($I(x)$) меняется в соответствии с выражением $I(x) = I_1(x) + I_2(x) + 2\sqrt{I_1(x)I_2(\mathrm{x})\cos(\varphi_{1-}\varphi_2)}$, где φ_1 и φ_2 фазы записывающих пучков в точке x. фазой записывающих пучков в точке x. В максимумах интенсивность интерференционной картины в четыре раза превышает интенсивность интерферирующих пучков, в минимумах интенсивность равна нулю. Среднее значение распределения интенсивности на интерференционной картине равно сумме интенсивностей каждого из пучков записи.

Для оценки возможности голографической записи симметричных дифракционных решеток с помощью классической схемы в сходящихся пучках (Рис. 3.2), предложенной Лейтом и Упатниексом [104].

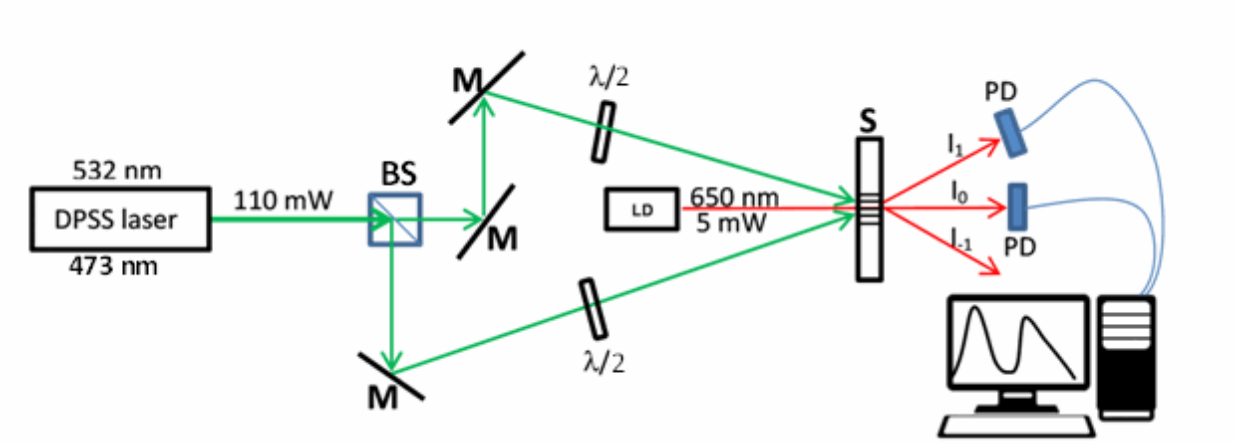


Рис. 3.2. Голографическая схема записи голографических решеток. DPSS laser - одномодовый (TEM_{00}) твердотельный лазер с диодной накачкой, BS – поляризационный светоделительный кубик, M – зеркала, λ/2 – полуволновые фазовые пластинки, LD - лазерный диод, S – регистрирующая среда, PD – кремниевые фотодиоды.

В качестве источника света использовали поляризованное излучение одномодового DPSS лазера (λ=473 (532) нм). Расширенный лазерный пучок делили методом деления амплитуды с помощью неполяризованного светоделительного кубика в пропорции 50:50. Далее два пучка сводили в место записи дифракционной решетки на образце с помощью зеркал. Форму и направление поляризации каждого пучка задавали с помощью фазовых пластинок. Для поворота плоскости линейной поляризации использовали фазовую пластинку λ/2, для получения круговой поляризации - λ/4. С целью мониторинга динамики формирования дифракционных структур в режиме реального времени измерялась ДЭ в первом дифракционном порядке с помощью лазерного диода на длине волны λ=650 нм (в области “окна прозрачности”) мощностью P=5 мВт. Измерение ДЭ η проводили в режиме пропускания при нулевом угле падения по формуле

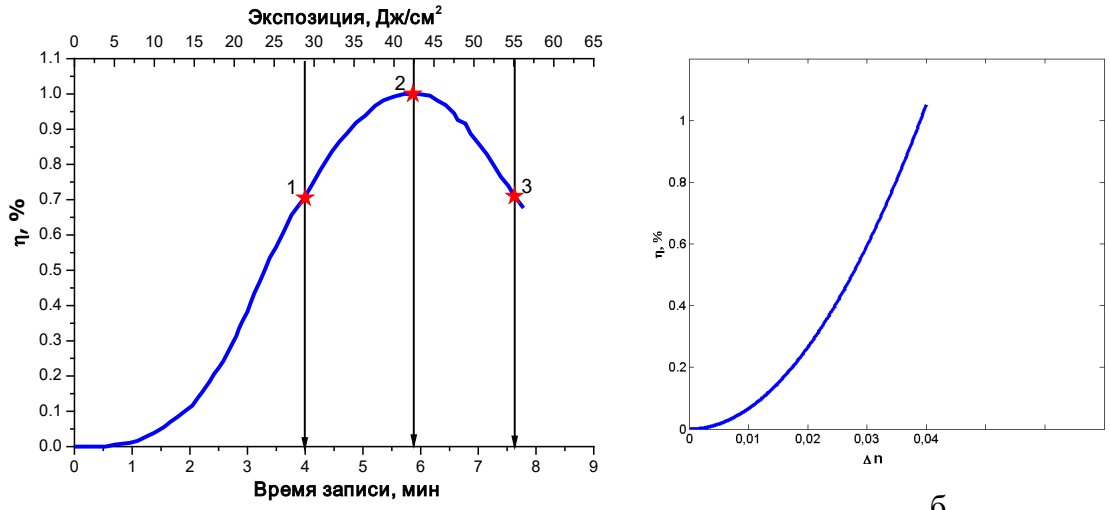
$$\eta = \frac{I_{T1}}{I_{T0} + 2I_{T1}} \cdot 100\% \qquad (3.1)$$

где I_{T1} – интенсивность дифрагированного в 1-ый порядок луча, I_{T0} - интенсивность луча, прошедшего в нулевой порядок дифракции. Данная формула позволяет исключить потери на отражение, рассеяние и поглощение в слое.

Классическим и наиболее изученным материалом ХС для голографической записи является бинарный состав стекла As_2S_3 [105]. В работах [106-110] было показано, что при

засветке актиничным светом в слоях As_2S_3 происходит ряд фотостимулированных эффектов, таких как фотопотемнение, изменение показателя преломления и фотоселективное изменение растворимости. Таким образом, при проецировании интерференционной картины на поверхность фоточувствительного слоя As_2S_3 происходит периодическая модуляция следующих параметров слоя (показателя поглощения, показателя преломления и растворимости), т.е. формируется дифракционная решетка (ДР). Глубина модуляции параметров решетки зависит как от характера взаимодействия излучения с веществом (свет, электронный луч), так и от экспозиции (дозы облучения). Процесс формирования ДР в слоях As_2S_3 в зависимости от экспозиции был рассмотрен в работе [111]. Там было показано, что в зависимости от экспозиции профиль поверхностного рельефа ДР после травления может иметь как синусоидальную, так и циклоидную форму. Для анализа глубины и формы модуляции оптических параметров в зависимости от экспозиции тонкие слои As_2S_3 толщиной 1.0 мкм, полученные методом термического испарения в вакууме, были использованы в качестве регистрирующей среды для записи ДР с периодом 20 мкм. В процессе записи ДР вели контроль ДЭ в режиме пропускания при нормальном падении луча лазерного диода (λ=650 нм, P=1 мВт). На рис. 3.3 показана кинетика изменения ДЭ в первом порядке в процессе записи. Для исследования влияния дозы облучения на модуляцию оптических параметров были выбраны три ДР с различными дозами облучения: 1 – недо-экспонированная ДР, т.е. решетка, ДЭ которой еще продолжает расти (время записи 4 мин, доза облучения 28 Дж/см^2); 2 – нормально-экспонированная ДР, т.е. решетка, ДЭ которой дошла до максимума (время записи 5.9 мин, доза облучения 42 Дж/см^2); 3 – пере-экспонированная решетка, т.е. решетка, ДЭ которой начинает спадать (время записи 7.6 мин, доза облучения 55 Дж/см^2). Кинетика изменения ДЭ, показанная на рис. 3.3, соответствует реальной картине записи ДР в слоях ХС, в которых под действием облучения происходит модуляция коэффициента поглощения и показателя преломления с достижением максимума, т.е. насыщения. Спад ДЭ после достижения максимальной модуляции коэффициента поглощения и показателя преломления объясняется тем, что показатель преломления в участках пленки с максимальной засветкой (вершина профиля синусоидального распределения интенсивности света в интерференционной картине) не изменяется, в то время как показатель преломления в участках с минимальной интенсивностью продолжает изменяться. Коэффициент поглощения при этом не меняется.

Таким образом, глубина модуляции показателя преломления уменьшается, что и приводит к последующему спаду ДЭ.



а б

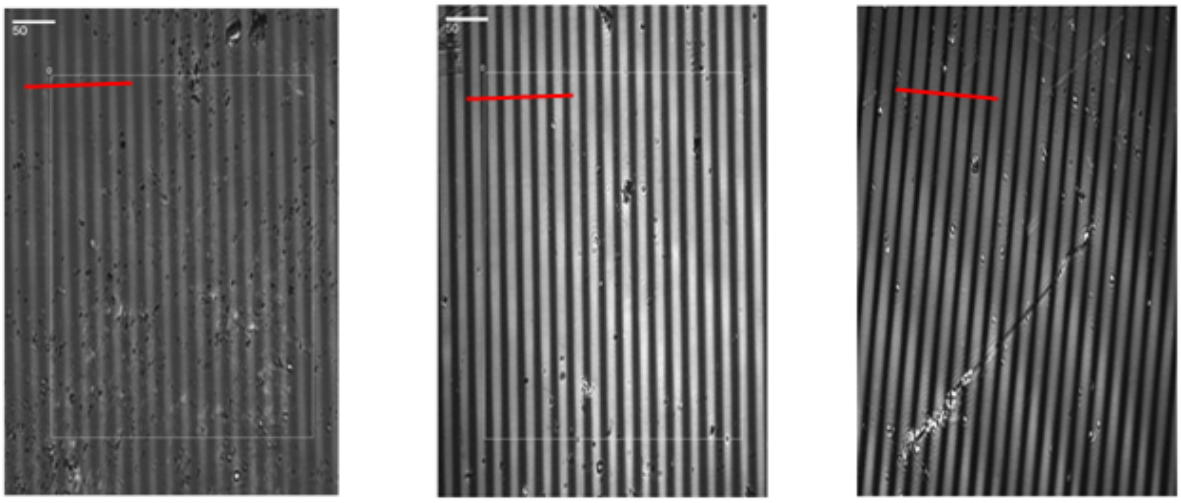
Рис. 3.3. а) Кинетика изменения ДЭ решеток, записанных в слое As_2S_3 с различными дозами: 1 – недо-экспонированная; 2 – нормально-экспонированная; 3 – пере-экспонированная. б) численный расчет зависимости дифракционной эффективности от значения изменения показателя преломления ДР для толщины слоя 1 мкм.

Как показало численное моделирование зависимости ДЭ от изменения показателя преломления (рис.3.3 б), полученная рассчитанная кривая может достаточно хорошо описать кинетику роста ДЭ, при этом полученное значение максимальной ДЭ в 1% соответствует модуляции показателя преломления 0.04. Как было показано в работах [112,113] величина фото-стимулированного изменения показателя преломления для As_2S_3 слоев может достигать значения 0.12 и сильно зависит от условий получения слоев и предыстории образца.

Для исследования фазового профиля и глубины модуляции параметров записанных ДР мы применили изобразительную (“imaging”) спектральную эллипсометрию [114]. Измеренные значения эллипсометрических углов Ψ и Δ, определяющие отношение комплексных амплитуд коэффициентов отражения r_p и r_s для p и s - поляризаций сопоставлялись с рассчитанными по формулам Френеля $\rho = tan\ \psi$, $e^{i\Delta} = r_p/r_s$, с помощью программного обеспечения эллипсометра ACCURION Nanofilm-EP3SE [115]. В качестве модели образца использовали модель однородной среды с геометрически плоскими

границами раздела, для которой были рассчитаны значения показателя преломления *n(r)* и коэффициента экстинкции *k(r)*. Коэффициент экстинкции связан с коэффициентом поглощения зависимостью $\alpha = 4\pi k/\lambda$.

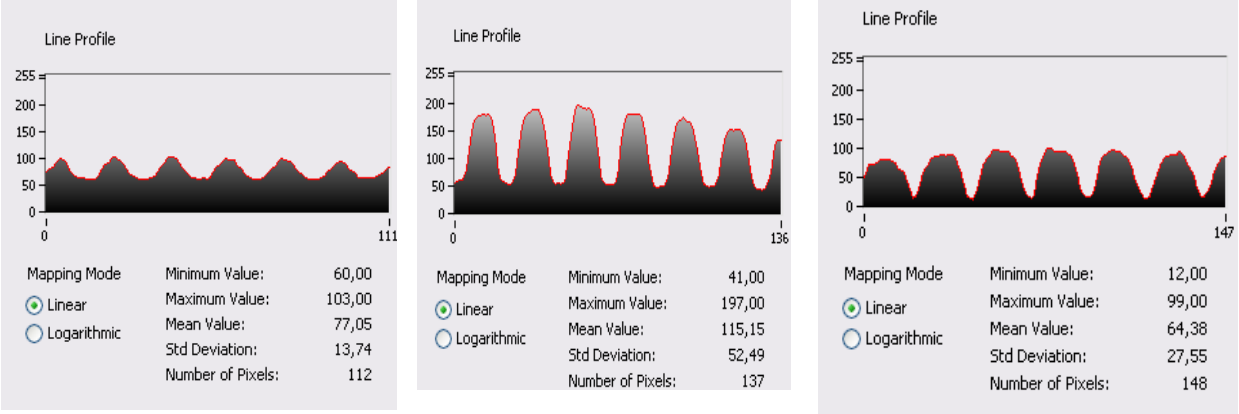
Для необлученных участков слоя As_2S_3 толщина и показатель преломления были определены с помощью спектральной эллипсометрии [114]. Толщина слоя As_2S_3 составила 966 нм ± 9 нм, и показатель преломления n=2.5873 ± 0.0002 (λ=658 нм). Все измерения проводились при комнатной температуре. На рис. 3.4 показаны изображения ДР (а, б, в), представляющие собой изображения модуляции оптических констант пленки, а данном случае показателя преломления *n(r)* и коэффициента экстинкции k*(r)*, полученные с помощью изобразительного эллипсометра с улучшенным контрастом. Как видно, увеличение экспозиции приводит не только к изменению контраста изображений записанных ДР, но и к изменению ширины линий решетки.



а) б) в)

Рис. 3.4. Изображения ДР, полученные с помощью изобразительного эллипсометра с улучшенным контрастом. а) – недо-экспонированная; б) – нормально-экспонированная; в)– пере-экспонированная [114]

С данных изображений были извлечены профили модуляции оптических констант (на рис. 3.4 места извлечения профиля показаны красными отрезками) с помощью программного обеспечения Vision Assistant LabVIEW (National Instruments). На рис. 3.5 представлены профили для (а), (б) и (в) ДР.



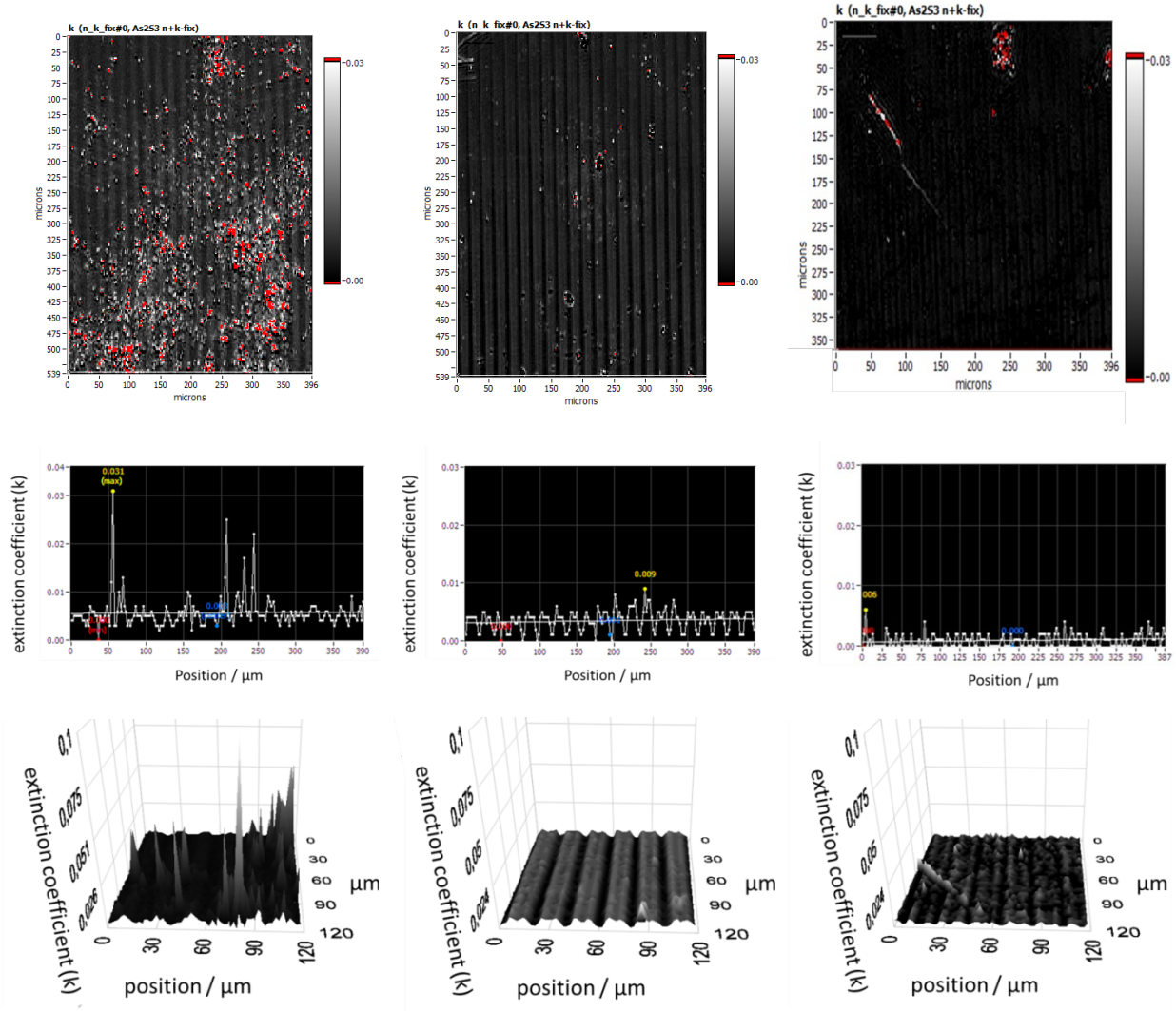
а) б) в)

Рис. 3.5. Профили изображений ДР с улучшенным контрастом. а) – недо-экспонированная ДР; б) – нормально-экспонированная ДР; в)– пере-экспонированная ДР [114].

Как видно из рис. 3.5 профиль недо-экспонированной ДР (а) повторяет синусоидальное распределение интенсивности света при голографической записи. С увеличением экспозиции (рис.3.5 (б)) наблюдается увеличение амплитуды профиля ДР и изменение ее формы: вершины профиля становятся более плоскими. Профиль пере-экспонированной ДР (рис.3.5(в)) далек от синусоидальной формы и представляет собой циклоидный профиль с широкими плоскими вершинами и узкими впадинами. При этом контраст полос (отношение максимумов полос к минимумам) падает. Как было сказано, представленные эллипсометрические изображения представляют собой модуляцию оптических констант пленки, в данном случае показателя преломления $n(r)$ и коэффициента экстинкции $k(r)$. С помощью изобразительной эллипсометрии модуляция каждого параметра была показана отдельно. На рис. 3.6 показаны изображения модуляции коэффициента экстинкции $k(r)$, а также профиль и топография $k(r)$, и на рис. 3.7 изображения показателя преломления $n(r)$ для а), б) и в) ДР.

Как видно из рис. 3.6 и 3.7, голографическая экспозиция интерференционной картины на слой As_2S_3 приводит к периодической модуляции как коэффициента экстинкции, так и показателя преломления. Изменение коэффициента экстинкции в слоях As_2S_3 обуславливается сдвигом края поглощения в длинноволновую область, т.н. фото-потемнение. Как известно, край поглощения сульфида мышьяка находится в спектральной области 450-550 нм в зависимости от толщины слоя, и фотостимулированный сдвиг его

может составлять до 50 нм. В виду того, что эллипсометрические измерения проводились на длине волны λ=658 нм, т.е. в области очень слабого поглощения As_2S_3, изменение показателя поглощения на данной длине волны имеет место, но несущественно.



а) б) в)

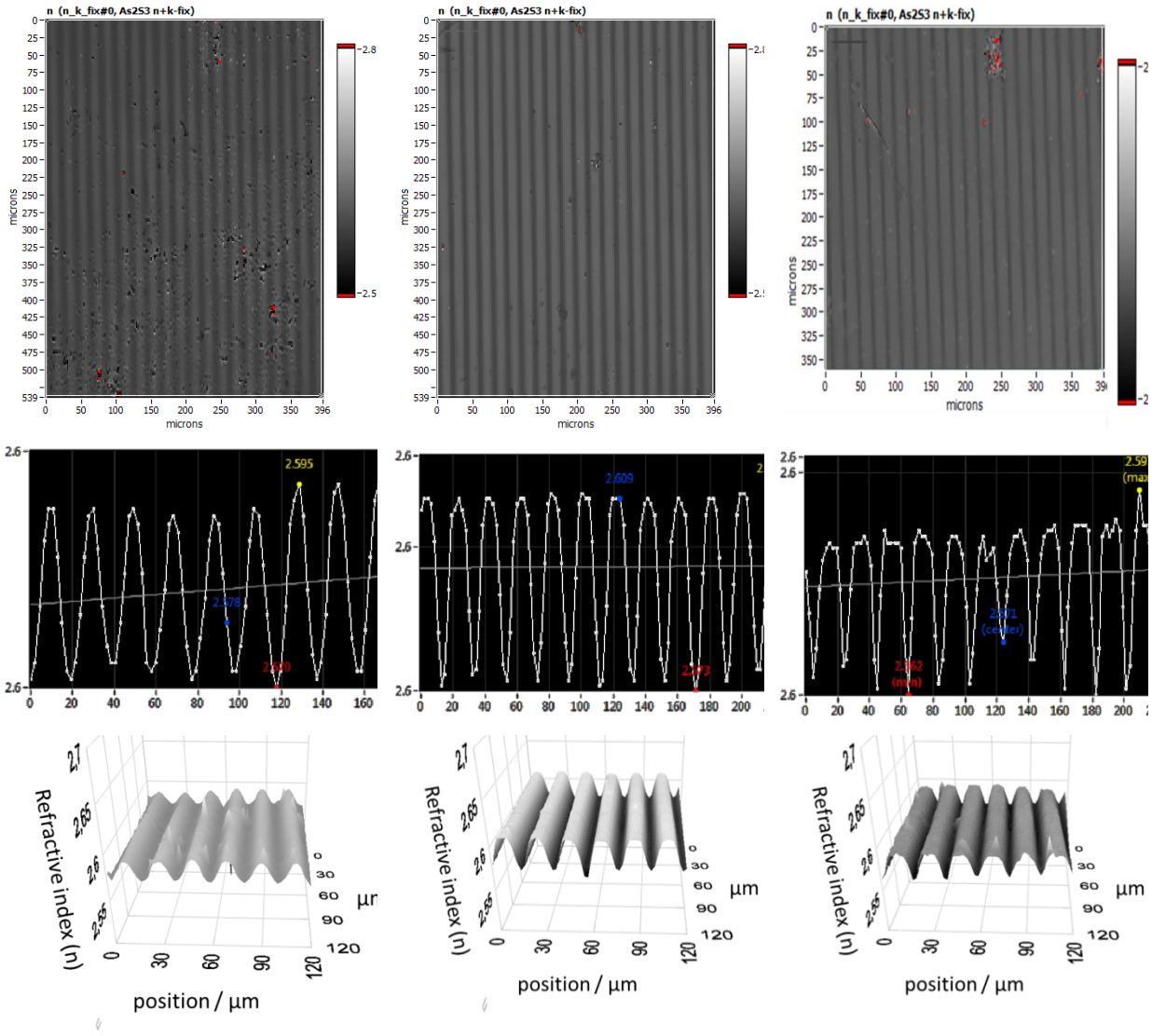
Рис. 3.6. Изображения модуляции коэффициента экстинкции *k(r)*, а также профиль и топография *k(r)* для а) – недо-экспонированной; б) – нормально-экспонированной и в)– пере-экспонированной ДР [114].

Как видно из рис. 3.7, при малой экспозиции профиль показателя преломления ДР близок к синусоидальному и наиболее адекватно передает синусоидальный профиль распределения интенсивности в интерференционной картине. При этом ширина пиков и впадин в профиле *n* отличаются незначительно, но глубина профиля относительно маленькая (~0.03). Именно этим объясняется, что при данной экспозиции величина ДЭ

порядка 0.7%, что хорошо соотносится со значением ДЭ для синусоидальных решеток, полученных численно-компьютерным расчетом для модуляции показателя преломления 0.03 при толщине пленки 1 мкм. При больших экспозициях профиль показателя преломления меняется в циклоидный профиль, вершины профиля становятся более плоскими и широкими, а впадины при этом более узкие. Глубина модуляции при этом растет для нормально-экспонированной решетки до 0.04 (λ=658 нм), обусловливающей ДЭ равной 1%, что также хорошо коррелирует со значением ДЭ, полученным расчетным методом. Для пере-экспонированной ДР характерен также циклоидный профиль *n(r)*, но глубина модуляции в этом случае падает до 0.035, что приводит к уменьшению ДЭ до 0.75%. Это можно объяснить кумулятивным действием засветки в интерференционной картине, приводящей к насыщению фото-стимулированного изменения показателя преломления.

Существенного изменения толщины в пленке As_2S_3 зарегистрировано не было. Небольшая модуляция поверхностного рельефа слоя порядка Δd=3-5 нм, согласно теоретическому расчету, приводит к значению ДЭ η=0.03%, что существенно меньше значений ДЭ, обусловленной модуляцией показателя преломления.

Таким образом, с помощью изобразительной эллипсометрии было проведено качественное и количественное исследование ДР, записанных в слоях As_2S_3 при разных экспозициях [114]. Было показано, что формирование ДР в слоях As_2S_3 обусловлено в основном модуляцией показателя преломления, при этом форма профиля показателя преломления и глубина сильно зависит от экспозиции. Максимальная глубина модуляции показателя преломления составила 0.04 ± 0.0002, при этом профиль является близким к циклоидальному. Для недо-экспонированных ДР профиль показателя преломления является синусоидальным, и для пере-экспонированных – циклоидным.



а) б) в)

Рис. 3.7. Изображения модуляции показателя преломления *n(r)*, а также профиль и топография *n(r)* для а) – недо-экспонированной; б) – нормально-экспонированной и в)– пере-экспонированной ДР [114].

Скалярная голографическая запись решеток проводилась также на синтезированных карбазол-содержащих полимерных слоях ПЭПК и ПЭТПК, сенсибилизированных 10% йодоформом [116-120]. С целью сравнения образцов в одинаковых условиях на всех образцах голографическим методом записывалась дифракционная решетка с периодом 1,0 мкм (λ=488нм, освещенность E=82 мВт/см^2). На рис. 3.8 показана кинетика изменения ДЭ в процессе записи ДР на слоях ПЭПКа и ПЭТПКа, сенсибилизированные 10% йодоформом (толщина пленки 1.6 мкм). Запись велась в поляризационной конфигурации

интерферирующих лучей S:S, обеспечивающую наибольшую модуляцию интенсивности в интерференционной картине. Запись при ортогональных поляризациях не приводила к формированию ДР.

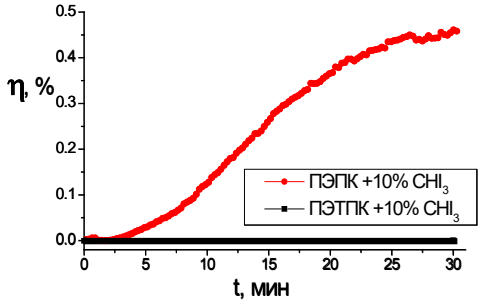


Рис. 3.8. Кинетика изменения ДЭ в процессе записи ДР на слоях ПЭПКа и ПЭТПКа, сенсибилизированные 10% йодоформом. $\lambda_{записи}$=488нм, освещенность E=82 мВт/см^2, $\lambda_{считывания}$=650нм [119].

Как видно из рис. 3.8, рост ДЭ наблюдается только для слоев ПЭПК. Максимальное значение ДЭ, записанных излучением аргонового лазера ДР, составляет 0,5% при восстановлении излучением на длине волны 650 нм, что обуславливается амплитудным взаимодействием записывающего излучения с материалом, т.е. амплитудной записью. Как было показано, экспонирование слоев ПЭПК, сенсибилизированных йодоформом, приводит к изменению коэффициента поглощения в области 650 нм [119]. Степень изменения коэффициента поглощения и определяет голографические свойства амплитудных материалов, в частности, ДЭ зарегистрированной ДР. Величина достигнутой ДЭ меньше теоретического максимального предела примерно на порядок, что объясняется не максимальным изменением коэффициента поглощения [120].

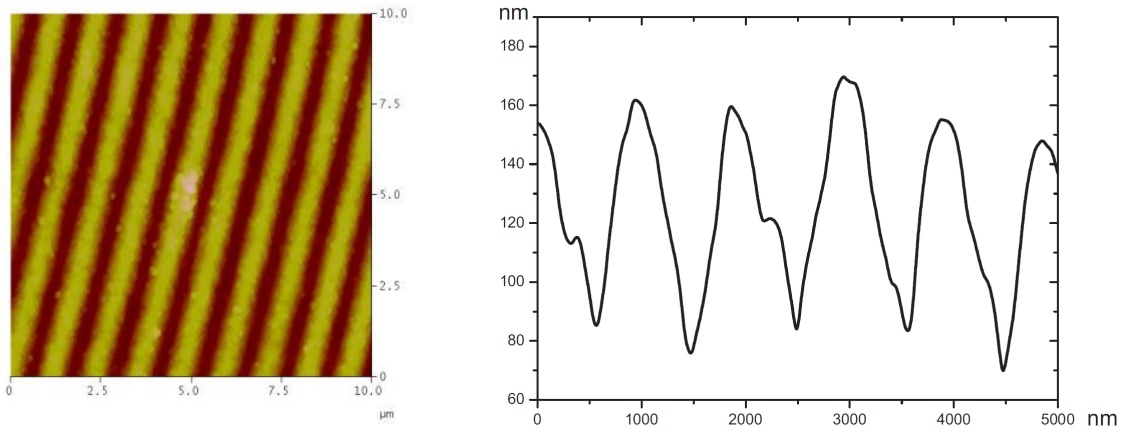
Нулевую ДЭ слоев ПЭТПК в процессе голографической записи можно объяснить обнаруженным эффектом скрытой записи, где под действием излучения не происходит изменение оптических свойств [119]. Для исследования ПЭТПК в качестве регистрирующей среды скрытых изображений, время регистрации решеток приняли постоянным и равным 30 минутам. Для сравнения запись в одинаковых условиях ($\lambda_{записи}$=488нм, период решетки Λ=1 мкм, освещенность E=82 мВт/см^2, экспозиция 147 Дж/см^2, $\lambda_{считывания}$=650нм) проводили для слоев ПЭТПК и ПЕПК. После записи решеток образцы травили в течение различных интервалов времени в четыреххлористом углероде

для достижения максимальной ДЭ и определении оптимального времени травления. После травления слоев в четыреххлористом углероде CCl_4 измерялась ДЭ и профиль поверхностного рельефа. Результаты ДЭ решеток с периодом 1 мкм после травления проэкспонированных слоев ПЭПКа и ПЭТПКа толщиной 1.6 мкм представлены в таб. 3.1.

Таблица 3.1. Зависимость ДЭ решеток от времени травления слоев ПЭПКа и ПЭТПКа, сенсибилизированные 10% йодоформа [119].

Образец	Время травления, секунды			
	0	5	10	15
ПЭПК	0.5%	11%	24%	26%
ПЭТПК	0%	20%	35%	41%

Показано, что ДЭ после травления значительно (почти на порядок) увеличивается. Это объясняется фотоселективным растворением слоев, где под действием актиничного излучения скорость растворения экспонированного участка меняется. В случае экспонирования в двух сходящихся когерентных лучах с параллельными поляризациями, в пленке проецируется пространственно-периодическая амплитудная картина, приводящая к формированию слоя с периодическими участками, обладающими различной растворимостью. При травлении такого слоя формируется периодический поверхностный рельеф, показанный на рис. 3.9, отображающий интерференционную картину интенсивности. Как видно из таблицы 3.1, достигнутая ДЭ решеток, записанных в слоях ПЭТПК в полтора раза выше ДЭ решеток, записанных в слоях ПЭПК, что свидетельствует об увеличенной селективности травления (разницы скорости растворения облученной и необлученной пленки) слоев ПЭТПК. Это приводит к формированию более глубокого поверхностного рельефа, что в свою очередь обуславливает более высокое значение ДЭ. Также было проведено исследование влияния толщины слоя на ДЭ решеток, записанных в слоях ПЭТПК. В таблице 3.2 приведены результаты измерения ДЭ решеток в слоях ПЭТПК толщинами 1 мкм, 0.5 мкм и 0.3 мкм после травления с различными интервалами времени.



а б

Рис. 3.9. Топография поверхности (а) и профиль (б) протравленной решетки, записанной на слое ПЭПК, сенсибилизированные 10% йодоформа [120]

Как видно из таблицы, оптимальное время травления образцов варьирует для различных толщин, для слоев толщиной 1 мкм оптимальное время травления – 30 сек, для слоев толщиной 0.5 мкм – 20 сек, для слоев толщиной 0.3 мкм – менее 20 сек.

Таблица 3.2. ДЭ слоев ПЭТПК толщинами 1 мкм, 0.5 мкм и 0.3 мкм после травления с различными интервалами времени.

Толщина слоя	Время травления				
	10 сек	20 сек	30 сек	40 сек	50 сек
1 мкм	8.4%	26%	30%	24%	19%
0.5 мкм	4.5%	27.5%	26.6%	22.5%	17%
0.3 мкм	15%	5%	-	-	-

Также регистрирующие среды на базе карбазол-содержащих полимеров и ХС были использованы для записи ДС электронным лучом, где вследствие электронного облучения происходит 3D пространственная структуризация регистрирующей среды [121-124]. Для регистрации дифракционных поверхностных рельефных структур электронно-лучевым методом была создана приставка компьютерного управления электронным пучком и программным обеспечением для возможности записывать как графические объекты, так и периодические структуры. С помощью электронного луча были записаны как простые, так и сложные дифракционные элементы на отдельных слоях ХС, на МНС ХС-Se и на тонкопленочных карбазол-содержащих полимерах.

Запись проводилась в растровом электронном микроскопе Tesla BS-300 с использованием встроенной системы сканирования. Ток пучка электронов (I), определяющий дозу электронного облучения изменялся в пределах 0,5 нА–10 нА.

Ускоряющее напряжение составляло 25 кэВ. Размер микрорешёток и изображений составлял 400 мкм×600 мкм.

ДС, состоящие из двух, либо трёх наложенных ДР с отличающимися значениями периода решётки и одинаковой ориентацией, были записаны с помощью электронно-лучевой записи на слоях As_2S_3 [125]. Период решёток изменялся от 0,8 до 4,0 мкм. Запись осуществлялась при ускоряющем напряжении 23 кВ, обеспечивающем проникновение пучка электронов сквозь всю толщину плёнки. Доза электронного облучения (q) определялась током пучка электронов (I) и рассчитывалась по формуле (3.2) [126]

$$q = \frac{I \cdot \tau}{l \cdot d} \qquad (3.2)$$

где τ- время прохождения пучка электронов при записи линии решётки, l – длина линии решётки, d – диаметр пучка электронов. Рельефные решёточные структуры были приготовлены методом химического травления в водно-щелочном растворе *KOH*. Модуляция поверхности структур была образована после времени травления в 5 с. Измерение ДЭ наложенных решёток проводилось в первом порядке дифракции в пропускании при перпендикулярном падении лазерного пучка (0.633 мкм). На Рис. 3.10 показано изображение поверхности дифракционной структуры, сформированной в плёнке AsS, и состоящей из двух наложенных решёток с периодами Λ_1=1.0 мкм and Λ_2=0.9 мкм. Наложение двух прямолинейных решёток с отличающимися периодами приводит к образованию муаровой картины на поверхности рельефной структуры.

Сильное перекрытие линий, принадлежащих разным решёткам, привело к высокому значению глубины модуляции поверхности структуры (Δh), составляющей около 70-80 нм. В областях структуры со слабым перекрытием линий значение Δh составляло 15-20 нм. Вариация степени перекрытия линий приводит к периодической модуляции глубины рельефа решёточной структуры.

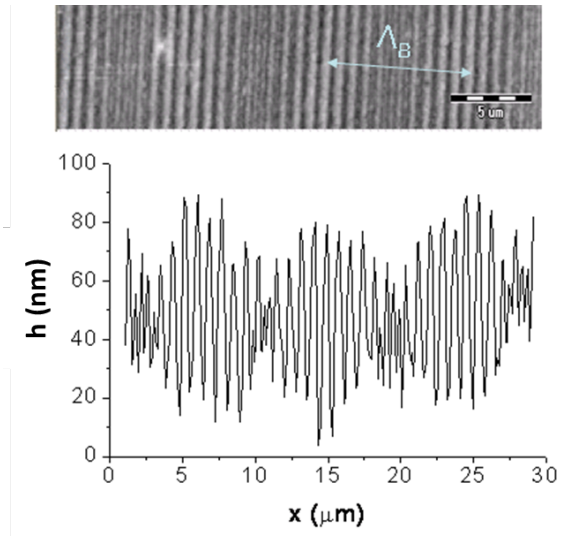


Рис. 3.10. Изображение поверхностной рельефной решетчатой структуры из наложенных друг на друга решеток с Λ_1=1,0 мкм и Λ_2=0,9 мкм, сформированных в пленке AsS, и профиль полученной структуры. Λ_B - период биений [125].

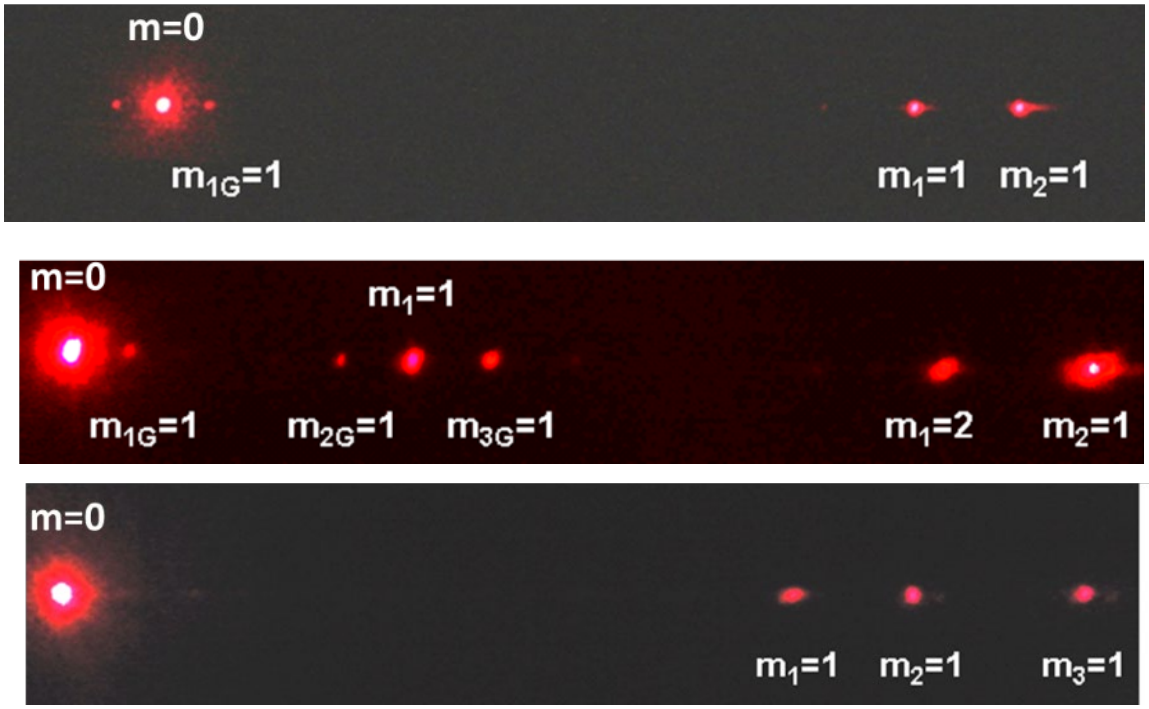
Период муаровой картины решёточной структуры, состоящей из двух прямолинейных наложенных решёток с отличающимися периодами равен периоду биений Λ_B

$$\Lambda_B = \frac{\Lambda_1 \cdot \Lambda_2}{|\Lambda_1 - \Lambda_2|} \qquad (3.3)$$

Данная формула хорошо согласуется с экспериментально-измеренными периодами биений, что подтверждает справедливость использованной модели вычислений. Для структуры, представленной на Рис. 3.10 период биений Λ_B = 9.0 μm.

Подобная ДС была сформирована в плёнке As_2S_3. Дифракционная картина, продуцируемая этой структурой, показана на Рис. 3.11(а), где наблюдаются два чётких дифракционных пятна первого порядка (m_1=1 and m_2=1). Периодичность биения Λ_B приводит к формированию дополнительной ДР, которая продуцирует соответствующие дифрагированные лазерные пучки слабой интенсивности m_{1G}, так называемые пучки «духов».

ДС, состоящая из двух наложенных решёток с периодами Λ_1=2.0 μm и Λ_2=0.92 μm, даёт более сложную дифракционную картину (Рис. 3.11(б)).



а

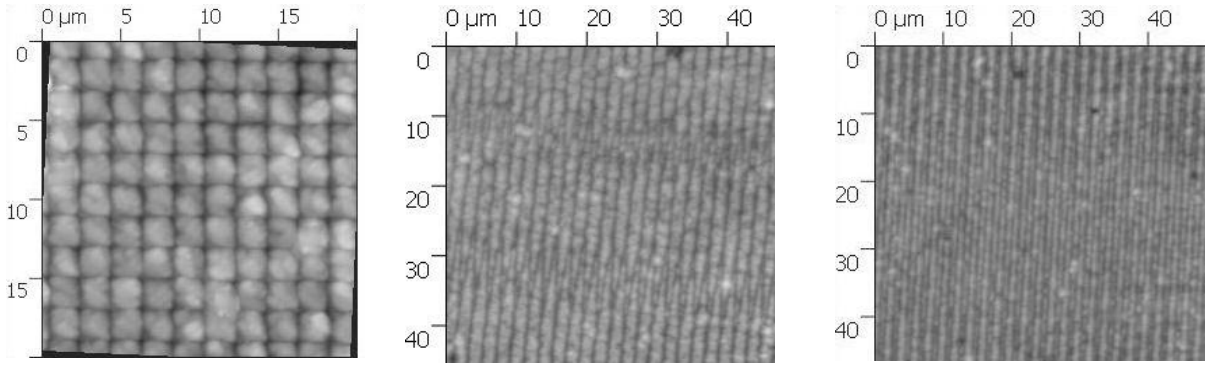
б

в

Рис. 3.11. Дифракционные картины от структур, состоящих из наложенных решеток с периодами: Λ_1=1 мкм и Λ_2=0,92 мкм (а), Λ_1=2,0 мкм и Λ_2=0,92 мкм (б), Λ_1=1,1 мкм, Λ_2=1 мкм и Λ_3=0,9 мкм (в) [125]

На Рис.3.11(в) показана дифракционная картина, полученная от ДС, состоящей из трёх наложенных решёток с периодами примерно равными Λ_1=0.9 μm, Λ_2=1.0 μm и Λ_3=1.1 μm. Также была проведена запись скрещенных наложенных ДР и изучены их дифракционные картины [127]. С помощью электронно-лучевой записи и последующего химического травления в плёнках сульфида мышьяка сформированы рельефные структуры, состоящие из двух скрещенных наложенных ДР с периодами равными 2 мкм с углами взаимной ориентации в интервале от 2º до 90°.

На Рис. 3.12 приведены АСМ изображения поверхности дифракционных структур, состоящих из двух наложенных решёток, период каждой из которых равен 2 мкм, с углами взаимной ориентации β, равными 90° (а), 7° (б) и 2° (в).



а б в

Рис. 3.12. АСМ изображения поверхности структур, состоящих из двух наложенных решёток с углами взаимной ориентации 90° (а), 7° (б) и 2° (в) [127].

В случае ортогонально направленных решёток (Рис. 3.12а) образуется упорядоченная структура, характерная для двумерных кристаллов. Вид поверхности рельефных структур, сформированных при малых углах взаимной ориентации двух наложенных решёток (Рис. 3.12б и Рис. 3.12в), значительно отличается от показанного на Рис. 3.12а. Периодическое изменение степени перекрытия линий приводит к образованию муаровой картины на поверхности рельефной структуры.

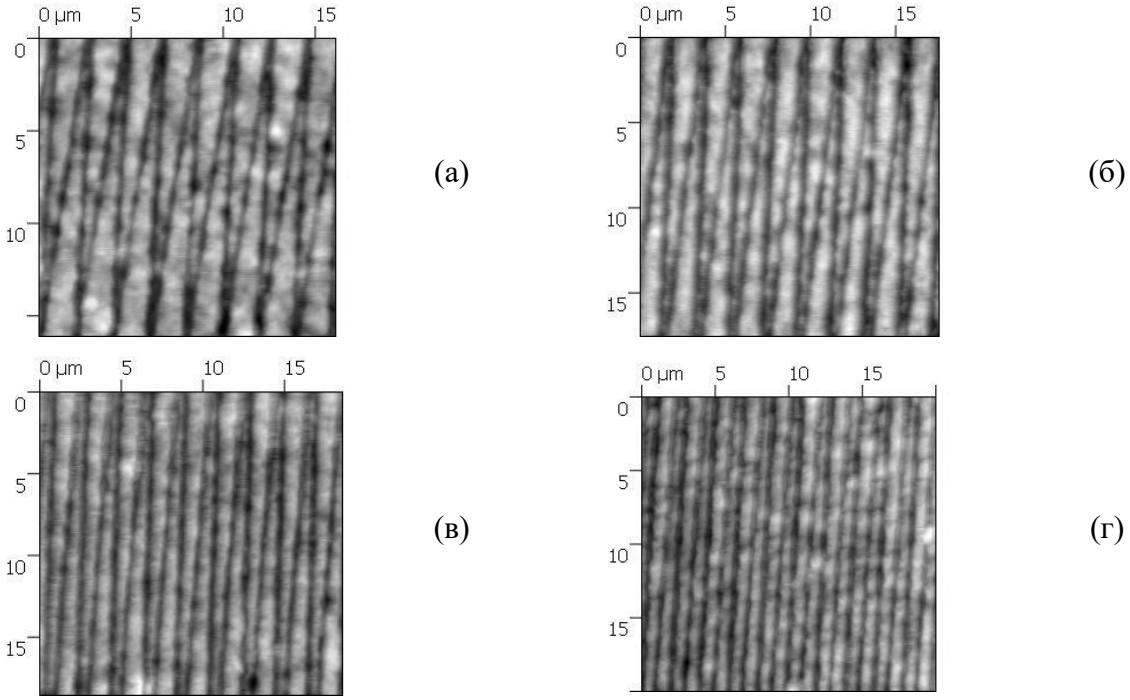


Рис. 3.13. АСМ изображения участков наложенных решёток (N=2) с наибольшим разделением линий при углах взаимной ориентации решёток 7° (а), 4° (б), 3° (в) и 2° (г) [127].

На Рис. 3.13 приведены изображения области структуры, в которой линии разных решёток наиболее разделены. На приведенных фрагментах такая область для β=7° (а) и β=4° (б) имеет вид гребенчатого разрыва одиночной решётки.

На Рис. 3.14 приведена дифракционная структура с круговой симметрией, состоящей из четырёх скрещенных наложенных решёток, период каждой из которых равен 2 мкм.Для сравнения сведены вместе фрагменты экспериментально наблюдаемой (верхняя часть) и рассчитанной (нижняя часть) дифракционных картин, производимых структурой, состоящей из четырёх скрещенных наложенных решёток с периодами Λ=2 мкм. В паре однонаправленных ДР с различными периодами образуется дополнительная ДР с периодом пространственных биений.

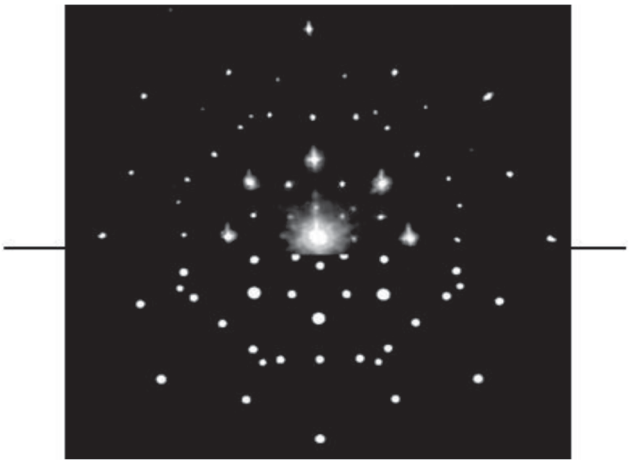


Рис. 3.14. Экспериментально наблюдаемая (сверху) и рассчитанная (снизу) дифракционные картины, производимые структурой, состоящей из четырёх скрещенных наложенных решёток с периодами Λ=2 мкм [127].

Наиболее яркие дифракционные пятна на Рис. 3.14 соответствуют дифракционным пучкам первого порядка, производимым четырьмя основными решётками. Как видно, рассчитанная дифракционная картина хорошо совпадает с наблюдаемой экспериментально.

Таким образом, подтверждено, что в ДС, состоящей из группы разнонаправленных наложенных прямолинейных ДР, основной вклад в формирование дополнительных решёток вносят узлы пересечения двух линий [127].

Формирование дифракционных структур с помощью скалярных фото- и электронно-стимулированных процессов в **многослойных наноструктурах XC-Se.**

Для анализа голографической скалярной записи ДР в качестве регистрирующей среды использовали многослойные наноструктуры (МНС) As_2S_3-Se, $Ge_5As_{37}S_{58}$-Se, As_2S_3:Mn-Se [128-133]. Также были получены отдельные слои чистого ХС и Se позволило провести сравнительный анализ их оптических и регистрирующих свойств. Толщины слоев в МНС определяли по спектрам пропускания и количеству данных слоев. Для МНС As_2S_3-Se были определены толщины каждого слоя: As_2S_3 и Se по 1.5 мкм, и МНС As_2S_3-Se соответственно 3.0 мкм [129]. Общее количество чередующихся слоев МНС составляло 250, что соответствует толщине каждого чередующегося нанослоя As_2S_3 и Se по 12 нм. Также по спектрам пропускания были определены дисперсия показателя преломления и оптическая ширина запрещенной зоны для каждого слоя. Показатель преломления слоя As_2S_3 составил n=2.35 и МНС As_2S_3-Se n=2.45 на длине волны λ=650 нм. Сопоставляя значение показателя преломления слоя As_2S_3 n=2.59 (λ=658 нм), полученного напылением на неподвижную подложку с показателем преломления слоя As_2S_3 n=2.35 (λ=650 нм), полученного напылением на вращающуюся подложку, можно отметить существенную разницу в значениях, равную 0.23. Это можно объяснить влиянием условий получения слоев, а именно углом нанесении и скоростью осаждения паров ХС на подложку, на оптические свойства полученных пленок. Как было показано в работах [134-136], угловое напыление слоев As_2S_3 в вакууме приводит к уменьшению показателя преломления за счет увеличенной пористости слоя. Так как в процессе напыления на вращающуюся подложку угол нанесения паров на каждый участок наносимого слоя периодически меняется от одного значения угла $+\alpha°$ до противоположного угла $-\alpha°$, проходя через нулевой угол α=0, можно ожидать подобного эффекта увеличения пористости, что приводит к уменьшению показателя преломления. Для сравнительного анализа формирования ДР в слоях As_2S_3 (полученных на неподвижную и вращающуюся подложку) и МНС As_2S_3-Se осуществляли голографическую запись решеток периодом 1.0 мкм с использованием поляризационной конфигурации S:S лазерных лучей (λ=532 нм, E=270 мВт/см^2). Данная поляризационная конфигурация обеспечивает наибольшую модуляцию интенсивности света в интерференционной картине, что определяет скалярный характер взаимодействия света с веществом. В процессезаписи ДР вели контроль ДЭ в режиме пропускания при нормальном падении луча лазерного диода (λ=650 нм, P=1 мВт). На рис. 3.15 показана кинетика

изменения ДЭ первого порядка дифракции в процессе записи на указанных слоях As_2S_3 и МНС As_2S_3-Se.

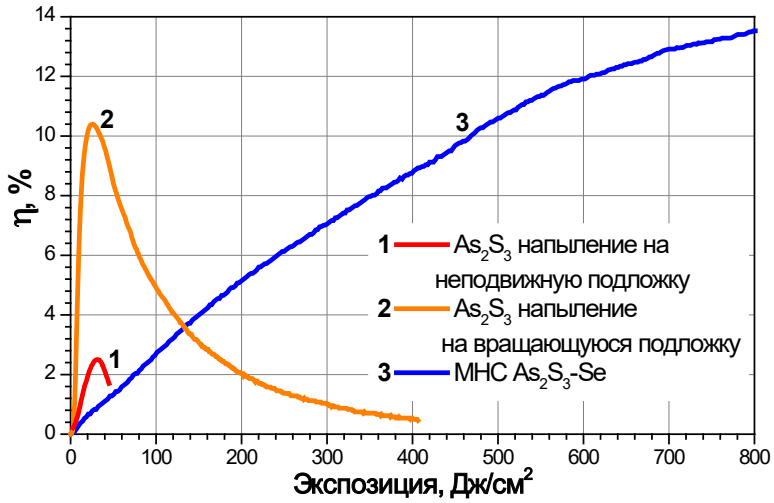


Рис. 3.15. Кинетика изменения ДЭ в процессе записи ДР с периодом 1 мкм на слоях As_2S_3, напыленных на: 1 – неподвижную подложку, 2 – вращающуюся подложку, и 3 - МНС As_2S_3-Se при S:S поляризационной конфигурации.

Как видно из рис. 3.15, ДЭ решеток, записанных на слое As_2S_3, полученном в условиях напыления на вращающуюся подложку, достигает своего максимального значения примерно за ту же экспозицию, как для слоя As_2S_3, полученном при напылении на стационарную подложку. Но при этом достигнутая величина ДЭ намного больше и составляет около 10%. При одинаковых толщинах слоев As_2S_3 такой рост ДЭ может быть обусловлен несколькими факторами: 1 – увеличенная величина фото-стимулированного изменения показателя преломления слоев, полученных на вращающуюся подложку, либо 2 –значение ДЭ обусловлена также модуляцией поверхностного рельефа и 3 – увеличение фото-стимулированного потемнения (коэффициента поглощения). Как известно, в слоях As_2S_3 при облучении помимо всех прочих фотостимулированных изменений происходит и сдвиг края поглощения, так называемый эффект фото-потемнения. Этот эффект характеризуется изменением коэффициента поглощения в области края поглощения, что приводит к амплитудной модуляции ДР в случае голографической записи. Как было показано в работе [137] изменение коэффициента поглощения в результате облучения аргоновым лазером (λ=488 нм, I=33 мВт/см^2, E=120 Дж/см^2) происходит в спектральной области до 525 нм для слоя As_2S_3 толщиной 1.5 мкм. В виду того, что измерение ДЭ в нашем

эксперименте ведется на длине волны 650 нм, т.е. в области прозрачности материала, можно заключить, что амплитудная модуляция не влияет на значение ДЭ. Исследование поверхностного рельефа с помощью АСМ показало, что на записанных ДР присутствует небольшая модуляция толщины слоя – порядка 4 нм. Расчет вклада модуляции поверхности в ДЭ по приведенной зависимости Рамана-Ната тонкой рельефно-фазовой решетки

$$\eta_r = J_1^2\left(\frac{\pi}{\lambda\, cos\alpha} \cdot (\Delta d\, n)\right) \qquad (3.4)$$

для слоя As_2S_3 с показателем преломления n=2.35 (λ=650 нм) дает значение ДЭ η=0.02%, что является пренебрежимо малой величиной и может быть отброшена. Т.е. остается предположить, что столь высокое значение ДЭ обусловлено именно фото-стимулированным изменением показателя преломления слоев. Был проведен теоретический расчет значения ДЭ (рис. 3.16) для ДР показателя преломления

$$\eta_n = J_1^2\left(\frac{\pi}{\lambda\, cos\alpha} \cdot (\Delta n\, d)\right) \qquad (3.5)$$

в случае слоя As_2S_3 с толщиной d=1.5 мкм. Как видно, для достижения ДЭ 10% изменение показателя преломления должно быть порядка 0.09, что является вполне адекватной величиной. Это еще раз подтверждает выводы работы [137], где указывается, что для более пористого слоя As_2S_3, полученного в результате напыления материала под углом к подложке, величина фото-стимулированного изменения показателя преломления больше, чем для слоев, напыленных на подложку при нулевом угле.

На рис. 3.17 график представляет собой кинетику изменения ДЭ для ДР, записанных на МНС As_2S_3-Se. Как видно, ДЭ с увеличением экспозиции увеличивается до максимума η=13.6%, при котором наступает насыщение и дальнейшего роста ДЭ не наблюдается. Для анализа влияния экспозиции на формирование ДР была записана серия решеток с ДЭ от 1% до 13.6% (ДР с ДЭ 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 13.6%). Исследование выбранных ДР с помощью АСМ показало наличие модуляции поверхностного рельефа во всех указанных решетках [138]. На рис. 3.17 показана кинетика изменения ДЭ с измеренными глубинами поверхностного рельефа указанных решеток.

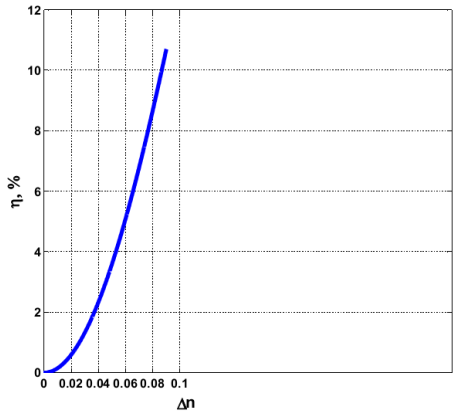


Рис. 3.16. Теоретический расчет значения ДЭ для ДР показателя преломления в случае слоя As_2S_3 с толщиной D=1.5 мкм.

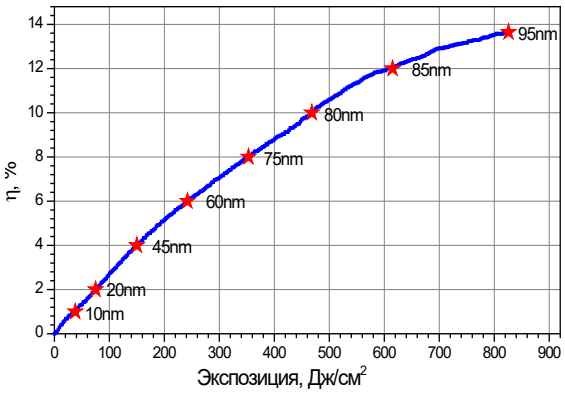


Рис. 3.17. Кинетика изменения ДЭ с измеренными глубинами поверхностного рельефа ДР, записанных на МНС As_2S_3-Se [138]

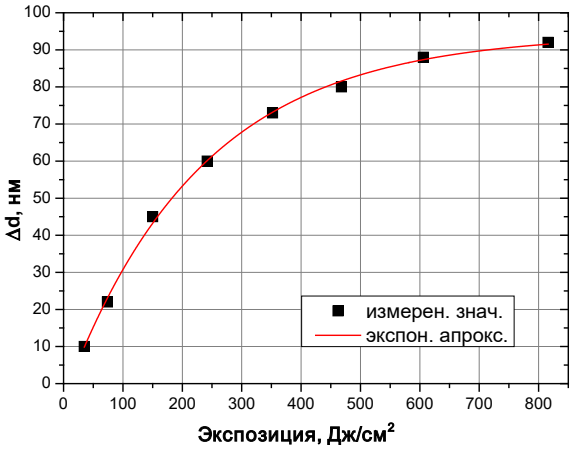


Рис. 3.18. Зависимость глубины рельефа ДР от экспозиции.

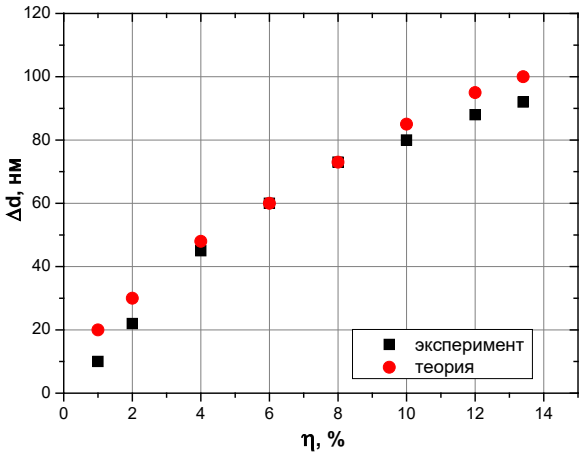
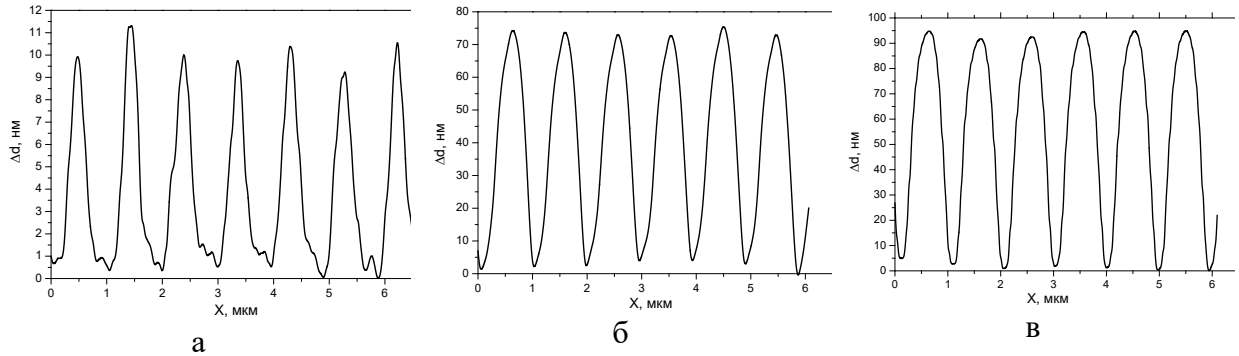


Рис. 3.19. Экспериментально полученные и расчетные значения глубины рельефа при различных ДЭ.

Как видно из рисунка, глубина рельефа ДР растет по мере увеличения экспозиции, что и определяет рост ДЭ. На рис. 3.18 построена зависимость глубины рельефа от экспозиции. Следует отметить, что данную зависимость можно с высокой точностью аппроксимировать экспоненциальной функцией типа $\Delta d = A - Be^{-cE}$, где Δd – глубина рельефа (в нм), E – экспозиция (Дж/см^2), A, B и c – константы: A=95, B=100, c= 0.004. Т.о. зависимость глубины рельефа от экспозиции принимает вид: $\Delta d = 95 - 100e^{-0.004E}$.

На рис. 3.19 показаны графики измеренных глубин рельефа для каждой ДР с выбранной ДЭ. Также на базе теории дифракции Рамана-Ната для тонких решеток поверхностного рельефа с помощью численного расчета была определена теоретическая глубина рельефа. Из рис. 3.18 видно, что теоретическая и экспериментально-измеренная глубина рельефа достаточно хорошо согласуются, особенно в области линейного участка, где η=4÷10%. С учетом того, что приведенная зависимость ДЭ от глубины профиля применима к ДР с синусоидальным профилем, отличия в измеренных и рассчитанных значениях глубины профиля на участках η=1÷2% и η=12÷14% могут быть связаны с отклонением профиля поверхности от синусоидальной формы.

На рис. 3.20 показаны профили поверхностного рельефа ДР с ДЭ η=1%, 8% и η=13.6%.



а б в

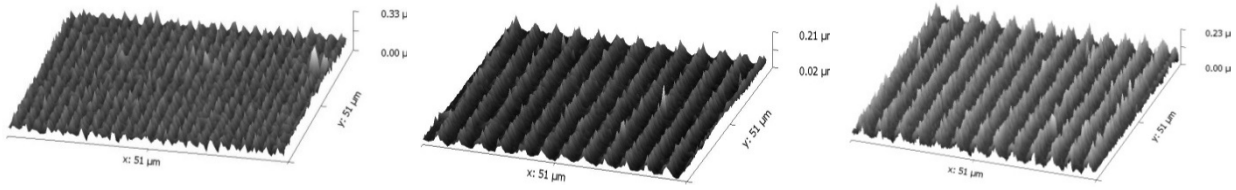
Рис. 3.20. Профиль поверхности ДР с ДЭ η=1% (а), η=8% (б) и η=13.6% (в).

Как видно из рис.3.20 синусоидальная форма профиля присуща для ДР с ДЭ η=8% (рис. 3.20б), в то время как для ДР с низкими или высокими значениями ДЭ (рис. 3.20а,в) поверхностный профиль отличается от синусоиды.

Таким образом было показано, что в случае использования слоев As_2S_3 формирование ДР происходит на счет фото-стимулированного изменения показателя преломления, причем степень этого изменения сильно зависит от условий напыления материала на подложку [138]. При напылении на неподвижную подложку изменение показателя преломления составляет порядка 0.04, что обусловливает ДЭ η=2.5%, а в случае напыления на движущуюся подложку Δn=0.09 (η=13%). В случае использования многослойной наноструктуры As_2S_3-Se формирование ДР происходит на счет фото-стимулированного изменения толщины МНС, т.е. за счет модуляции поверхностного рельефа.

Для исследования рельефообразования в многослойных структурах с помощью электронно-лучевой записи был использован Tesla BS 300 с приставкой компьютерного управления для записи графических объектов. Были записаны как дифракционные решетки,

так и графические объекты в виде текста или изображений [130,139-141]. Серия решеток с периодом 2-4 мкм и разной дозой была записана на многослойной структуре $Ge_5As_{37}S_{58}$-Se [139]. Показано, что глубина профиля зависит как от периода решетки, так и от дозы. На рис. 3.21 показаны топография поверхности решеток с периодами 2 и 4 мкм и дозами облучения 4.6 мКл/см^2 и 13.8 мКл/см^2.



а б в

Рис. 3.21. Топография поверхности ДР, записанных на многослойной структуре $Ge_5As_{37}S_{58}$-Se с разным периодом и дозой: а – период 2 мкм, доза 13.8 мКл/см^2; б – период 4 мкм, доза 4.6 мКл/см^2; в – период 4 мкм, доза 13.8 мКл/см^2 [139].

С увеличением дозы записи (от 4.6 до 13.8 мКл/см^2) и периода решетки (от 2 до 4 мкм) глубина профиля решетки растет от 50 нм до 110 нм. На рис. 3.22 показаны топография поверхности и извлеченные профили графического объекта в виде слова «SECURE» записанного на многослойной структуре $Ge_5As_{37}S_{58}$-Se толщиной 3 мкм [140]. Глубина профиля зависит от дозы облучения, и составляет порядка 200 нм при дозе 30 мКл/см^2.

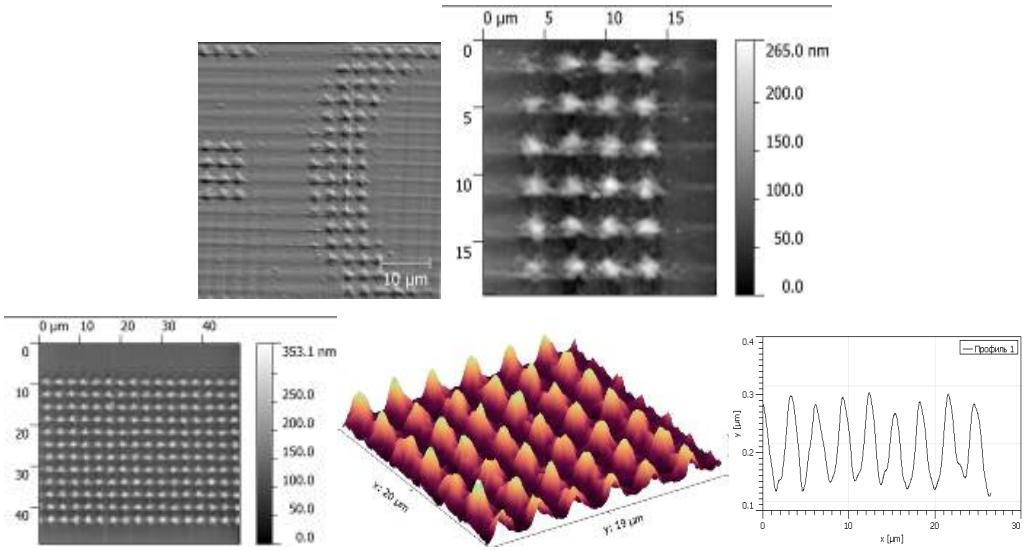


Рис. 3.22. Рельефные трехмерные изображения записанных структур и извлеченный профиль [140].

Также в качестве изображения был выбран рисунок BMP размером 512*512 пикселей с изображением герба Молдовы. Ниже показано попиксельное представление рисунка, производимое программой ПК-РЭМ и АСМ измерения полученной топографии поверхности записанной структуры на МНС $Ge_5As_{37}S_{58}$-Se (рис.3.23) [130,139].

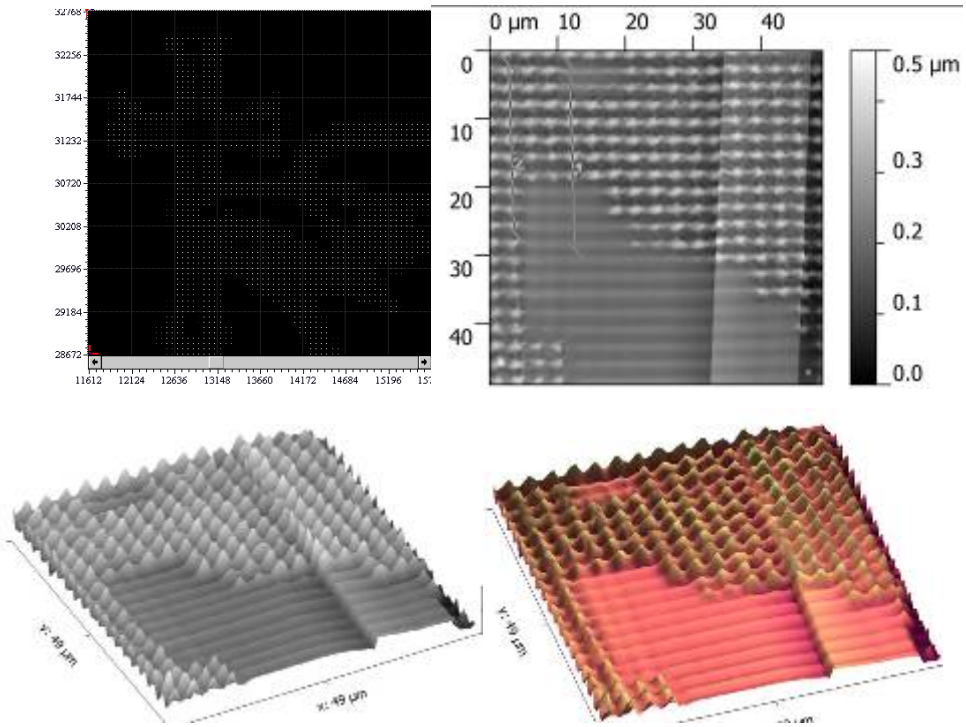


Рис. 3.23. Рельефные трехмерные изображения записанной структуры Герба Молдовы [130,139].

Была обнаружена высокая чувствительностьМНС $Ge_5As_{37}S_{58}$-Se к электронному пучку, приводящее к прямому формированию рельефа даже при очень малых дозах облучения. Как можно видеть из рис.3.24 пролет электронного пучка от одного пикселя к другому приводит к росту рельефа порядка 50 нм.

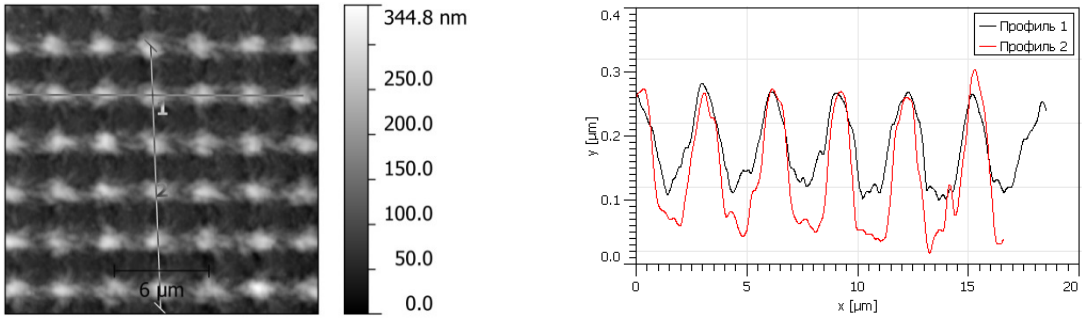


Рис. 3.24. Топография поверхности и соответствующие извлеченные профили записанной дифракционной структуры на МНС $Ge_5As_{37}S_{58}$-Se. (профиль 1 соответствует направлению движения электронного пучка и профиль 2 перпендикулярно движению пучка) [140]

3.2 Анализ дифракционной эффективности как степени модуляции параметров регистрирующей среды.

При исследовании материалов в качестве регистрирующей среды особое внимание уделяется ДЭ, так как именно эта величина определяет их практическое применение в качестве ДОЭ [142-145]. Особый интерес вызывает возможность установления закономерностей между параметрами голограммы и параметрами среды, которые определяют интенсивность дифрагированной волны и ее пространственный спектр [146-148]. Однако, практически во всех работах для оценки ДЭ для указанных материалов применяется теория связанных волн Когельника [148], развитая для голографических решеток с модуляцией только показателя преломления. Однако в работах Кикинеши [149,150] было показано, что использование многослойных структур на основе ХС в качестве голографической регистрирующей среды, приводит к прямому формированию поверхностных рельефных дифракционных решеток. Также в работах Тетериса [151,152] и Трунова [153-155] сообщается о прямом формировании рельефных структур в слоях ХС при поляризационной голографической записи. Анализ и интерпретация голографических экспериментов на таких структурах требует приведения формул Когельника на случай решеток с модуляцией поверхностного рельефа. Для оптимизации условий формирования фазовых ДС в регистрирующей среде была проанализирована зависимость ДЭ от параметров модуляции оптических параметров среды (показателя преломления, коэффициента поглощения, поверхностного рельефа, периода решетки) [156-158].

В простейшем случае при взаимодействии двух когерентных плоских волн I_1 и I_2 (рис. 3.25а) образуется элементарная голограмма, которая представляет собой ДР толщины D, и в которой изменение параметров среды происходит по координате *x* (рис. 3.25 а, б). При этом расстояние между соседними максимумами интенсивности в регистрируемой интерференционной картине (рис. 3.25 б) определяется соотношением $\Lambda = \lambda/(\sin\theta_1+\sin\theta_2)$, где λ - длина волны регистрируемого излучения, θ_1 и θ_2- углы падения интерферирующих волн I_1 и I_2 на регистрирующую среду (на рис. 3.25 а) приведена симметричная схема записи голограммы, где $\theta_1=\theta_2=\theta$). Элементарная голограмма, полученная при такой схеме записи, является синусоидальной решеткой, а параметр Λ в этом случае определяет период изменения оптических постоянных в голограмме, то есть ее пространственную частоту. На рис. 3.25 в) приведены основные параметры, характеризующие ДЭ записанной решетки при дифракции на амплитудных и фазовых синусоидальных решетках (независимо от способа их получения).

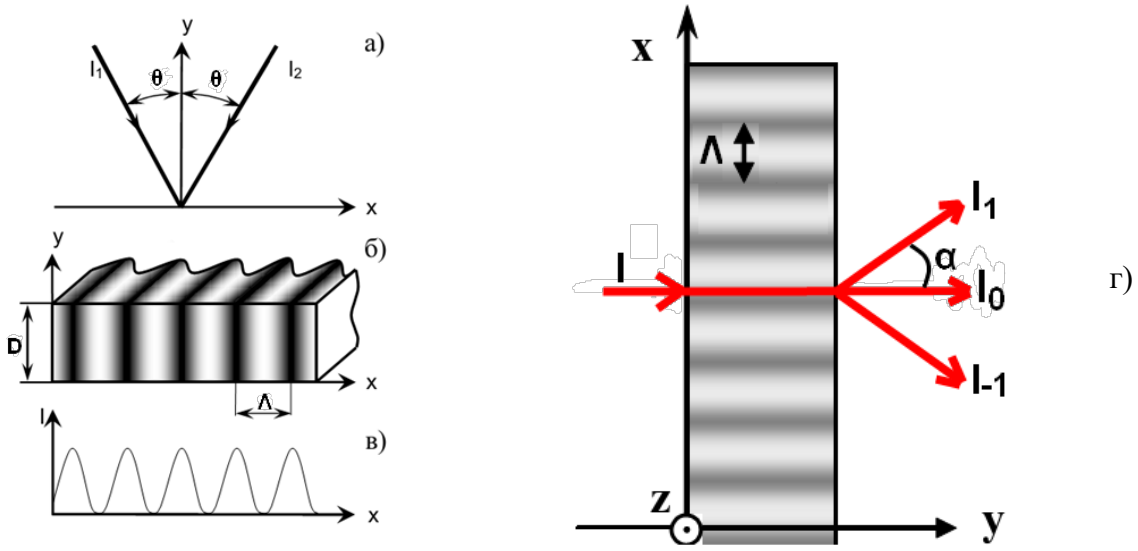


Рис. 3.25. Схема формирования элементарной голограммы – одномерной ДР; а) распространение двух когерентных плоских волн I_1 и I_2, пересекающихся под углом 2θ; б) формирование ДР с периодом Λ в среде толщиной D за счет изменения оптических постоянных среды; в) распределение интенсивности излучения в интерференционной картине по оси x (в направлении вектора решетки, который коллинеарен оси x); г) дифракция считывающего излучения на голограмме-решетке с формированием дифракционных порядков.

Оптический параметр среды, модуляция которого происходит при взаимодействии с излучением, определяет тип голограммы: амплитудная, фазовая или рельефно-фазовая.

В случае фазовой или рельефно-фазовой голограммы в регистрирующей среде под воздействием излучения происходят изменения показателя преломления или толщины материала. Таким образом, дифракция излучения на фазовой голограмме обусловлена модуляцией показателя преломления либо модуляцией толщины. При рассмотрении фазовой ДР периодическое изменение показателя преломления или толщины в направлении вектора решетки определяются выражениями:

$$n = n_0 + \Delta n \cdot \cos(2\pi x/\Lambda) \text{ – для фото-рефрактивных материалов} \quad (3.6)$$

$$d = d_0 + \Delta d \cdot \cos(2\pi x/\Lambda) \text{ – для рельефографических материалов} \quad (3.7),$$

где n_0– среднее значение показателя преломления; Δn - амплитуда изменения показателя преломления; d_0 – значение толщины среды; Δd - амплитуда изменения толщины среды, Λ – период решетки.

В этих случаях величина ДЭ определяется параметрами Δn и Δd, которые в свою очередь определяются характером взаимодействия излучения с веществом и параметрами регистрирующей среды. Максимально достижимые значения ДЭ, вычисленные для фазовых голограмм, составляет 33% для решеток с синусоидальным профилем и 40% для решеток с прямоугольным профилем [159]. Формирование рельефной решетки за счет изменения толщины Δd состоит из двух этапов: 1 – регистрация решетки путем экспонирования интерференционной картины, и 2 - постэкспозиционная обработка голограмм, которая включает в себя различные химические и физические процессы, например, травление решетки за счет фото-селективного изменения растворимости вещества. Формирование поверхностного рельефа решетки позволяет значительно увеличить ДЭ, а также зафиксировать голограмму, что делает ее нечувствительной к дальнейшему облучению. Но при этом постэкспозиционная обработка голограмм часто приводит к нарушению записанной интерференционной картины, изменению рельефа и усилению рассеяния света. Таким образом, формирование рельефных структур в один этап, т.е. одностадийное формирование рельефа в процессе записи, имеет приоритетный характер, т. к. сочетает возможность значительного усиления ДЭ за счет рельефной составляющей и точной передачи записанного изображения [160].

Голограмма представляет собой одномерную решетку с периодом Λ в некоторой среде с показателем преломления *n* и толщиной *D* (рис.3.25). При освещении голограммы длиной волны излучения λ рассматриваются падающая волна *I*, волна I_0, проходящая объем голограммы без изменения направления (нулевой порядок дифракции) и волны I_1 и I_{-1}, дифрагирующие на структуре голограммы под углом α. ДЭ определяется как отношение излучения в дифрагированной волне определенного порядка дифракции I_m (где m – порядок дифракции) к падающему на голограмму излучению *I*. Для характеристики реальных голограмм, имеющих потери (на поглощение, рассеяние, отражение и т.д.), мы будем использовать приведенные, или нормированные, значения ДЭ, определяемые как отношение излучения в дифрагированной волне *m*-порядка I_m к сумме излучений всех порядков дифракции, включая нулевой. В этом случае для решетки, формирующей +1, 0 и -1 дифракционные порядки, ДЭ определяется как $\eta=I_1/(I_0+I_1+I_{-1})$.

В случае фазовых голограмм модуляция фазы φ(x) определяется формулой

$$\varphi(x)= \varphi_0+ \Delta\varphi\cdot\cos(2\pi x/\Lambda) \qquad (3.8),$$

где φ_0– среднее значение фазы среды; Δφ - амплитуда фазовой модуляции; Λ – период решетки.

Как известно, волна при прохождении через среду с показателем n и толщиной D в зависимости от оптического пути (произведения показателя преломления на геометрическую толщину среды) приобретает следующую фазу:

$$\varphi=2\pi/\lambda*(n\ D) \qquad (3.9),$$

где n и D – показатель преломления и толщина среды соответственно.

В случае фазовой ДР при модуляции параметров среды происходит и модуляция фазы проходящей волны следующим образом:

$$\Delta\varphi_n = \frac{2\pi}{\lambda\ cos\alpha}\cdot(\Delta n\ D) \text{ – в случае модуляции показателя преломления} \quad (3.10)$$

$$\Delta\varphi_r = \frac{2\pi}{\lambda\ cos\alpha}\cdot(\Delta d\ n) \text{ – в случае модуляции поверхностного рельефа} \quad (3.11).$$

Если происходит одновременная модуляция и показателя преломления и поверхностного рельефа модуляция фазы приобретает вид:

$$\Delta\varphi_n = \frac{2\pi}{\lambda\ cos\alpha}\cdot(\Delta nD + \Delta dn) \qquad (3.12),$$

где n и D – показатель преломления и толщина среды соответственно, Δn и Δd – амплитуда модуляции показателя преломления и поверхностного рельефа, λ - длина волны излучения, α - угол дифракции.

Согласно теории дифракции света ДЭ тонких синусоидальных решеток определяется функцией Бесселя следующим образом [159]:

$$\eta = J_1^2\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right) \qquad (3.13)$$

где J_1 –функция Бесселя первого рода, $\Delta\varphi$ – модуляция фазы плоской синусоидальной решетки.

Используя зависимость модуляции фазы от модулируемых параметров среды приведем зависимость ДЭ для случаев решетки показателя преломления и поверхностного рельефа соответственно:

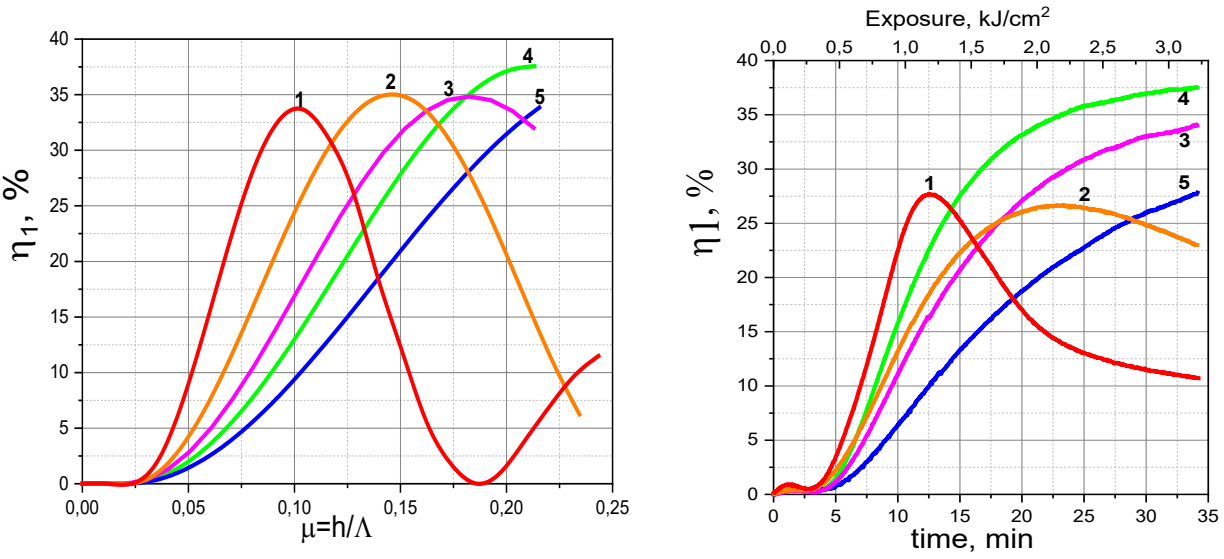
$\eta_n = J_1^2\left(\frac{\pi}{\lambda\, cos\alpha} \cdot (\Delta n\, D)\right)$ – ДЭ решетки показателя преломления (3.14)

$\eta_r = J_1^2\left(\frac{\pi}{\lambda\, cos\alpha} \cdot (\Delta d\, n)\right)$ – ДЭ решетки поверхностного рельефа (3.15)

$\eta_r = J_1^2\left(\frac{\pi}{\lambda\, cos\alpha} \cdot (\Delta n\, D + \Delta d\, n)\right)$ – (3.16)

ДЭ решетки с модуляцией и показателя преломления и поверхностного рельефа.

С помощью программного обеспечения Matlab был создан алгоритм расчёта ДЭ как для решеток показателя преломления, так и решеток поверхностного рельефа. На рис. 3.26 представлено семейство расчетных зависимостей ДЭ (λ=650 нм) от глубины поверхностного рельефа для ДР с различными периодами и экспериментально-измеренная кинетика изменения ДЭ в зависимости от экспозиции и для различных периодов ДР, записанных в многослойной наноструктуре As_2S_3-Se [156].



а б

Рис. 3.26. Смоделированная (а) и экспериментальная (б) кинетика изменения ДЭ в зависимости от экспозиции и для различных периодов ДР, записанных в многослойной наноструктуре As_2S_3-Se [156]. Периоды решеток для обозначенных кривых соответствовали: 1—3000 nm; 2—1920 nm; 3—1410 nm; 4—1170 nm; 5—960 nm.

Как видно из рис. 3.26 зависимость ДЭ (η) фазовых решеток от экспозиции, пропорциональной глубине поверхностного рельефа, носит осциллирующий характер. Поэтому по измеренным значениям ДЭ однозначное определение глубины рельефа можно произвести только имея всю кинетику изменения ДЭ. После записи решеток, с помощью АСМ были измерены топография поверхности и модуляция глубины рельефа. Поверхностные профили для каждой решетки имели синусоидальную форму, что подтверждает незначительную роль несинусоидального вклада профиля в предложенной модели расчета ДЭ. По результатам АСМ-измерений была рассчитана глубина модуляции решеток, определяемая как μ=h/Λ, где h - высота поверхностного рельефа, а Λ - период решетки (рис. 3.27), чтобы исследовать, как она меняется с изменением периода решетки.

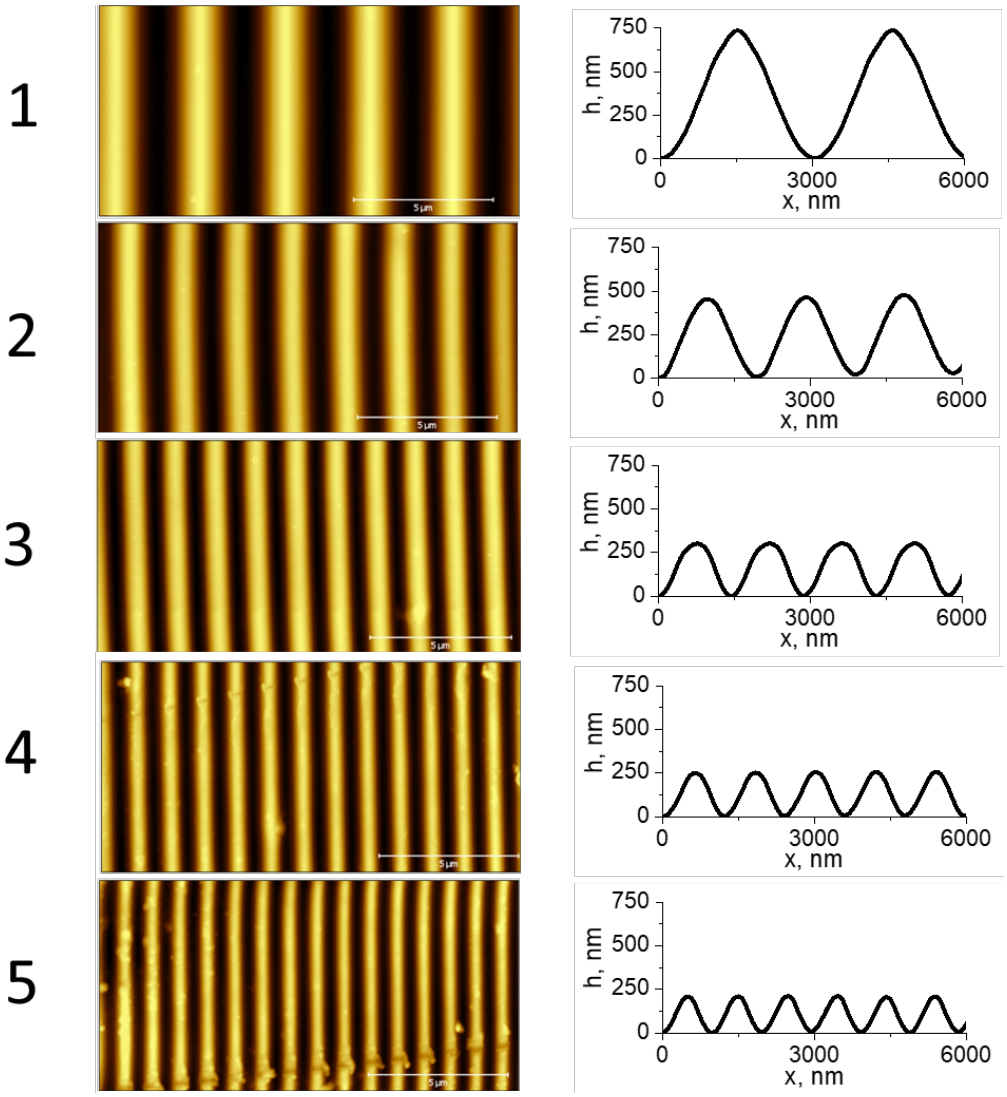
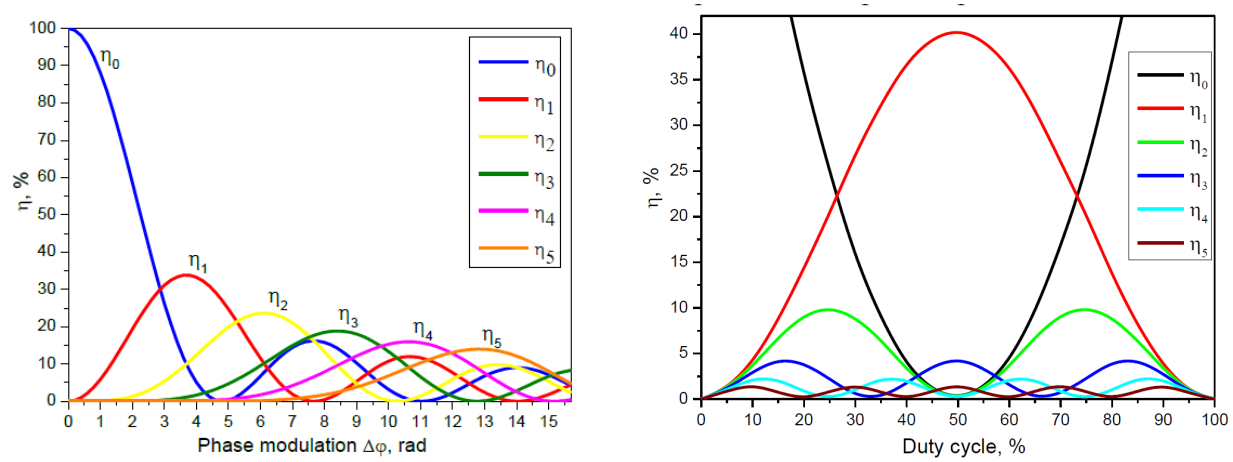


Рис. 3.27. Топография поверхности и профиль для записанных решеток с периодами: 1—3000 nm; 2—1920 nm; 3—1410 nm; 4—1170 nm; 5—960 nm [156].

Как следует из приведенных данных, увеличение периода приводит к увеличению высоты решетки при одинаковой экспозиции. Это означает, что скорость записи решеток значительно увеличивается для решеток с большим периодом (от 6,1 нм/мин для периода 960 нм до 21,6 нм/мин для периода 3000 нм). При этом глубина модуляции была примерно одинаковой для всех решеток и составляла в среднем 0,22. Наблюдается хорошее соответствие между глубиной рельефа решеток, измеренной с помощью АСМ, и теоретическим значением, полученным в соответствии с кинетикой ДЭ.

Также в работе [157] был проведен анализ дифракционной эффективности фазовых решеток в зависимости от коэффициента заполнения (duty cycle) и фазовой глубины решеток с помощью созданного алгоритма Matlab.



а б

Рис. 3.28. Зависимость дифракционной эффективности от глубины фазовой модуляции (а) и коэффициента заполнения при глубине фазовой модуляции Δφ=π радиан (б) для шести порядков дифракции (от 0 до 5) [157].

Как было показано, изменение глубины фазовой модуляции и коэффициента заполнения решетки позволяет плавно регулировать ДЭ и перенаправлять интенсивность света в нужные дифрагированные порядки.

В работе [158] были смоделированы фазовые решетки и оценена ДЭ в зависимости от числа штрихов и диаметра считывающего пучка по его смоделированной дифракционной картине. Рассматривались два основных случая: 1 - когда диаметр считывающего пучка равен площади решетки, состоящей из N числа штрихов, и 2 - когда диаметр считывающего пучка был больше площади решетки. Было показано, что в первом случае максимальное значение ДЭ не зависит от количества штрихов, и даже при использовании всего одного штриха дифракционная эффективность первого порядка достигает значения 40,5% и 33,9% для квадратного и синусоидального профиля решеток соответственно, что идеально сходится с максимальными значениями ДЭ для этого типа профиля [159]. Во втором случае основная зависимость ДЭ от количества штрихов связана с отношением диаметра считывающего пучка к площади решетки. При увеличении этого отношения ДЭ ненулевых порядков уменьшается вплоть до нуля (рис. 3.29).

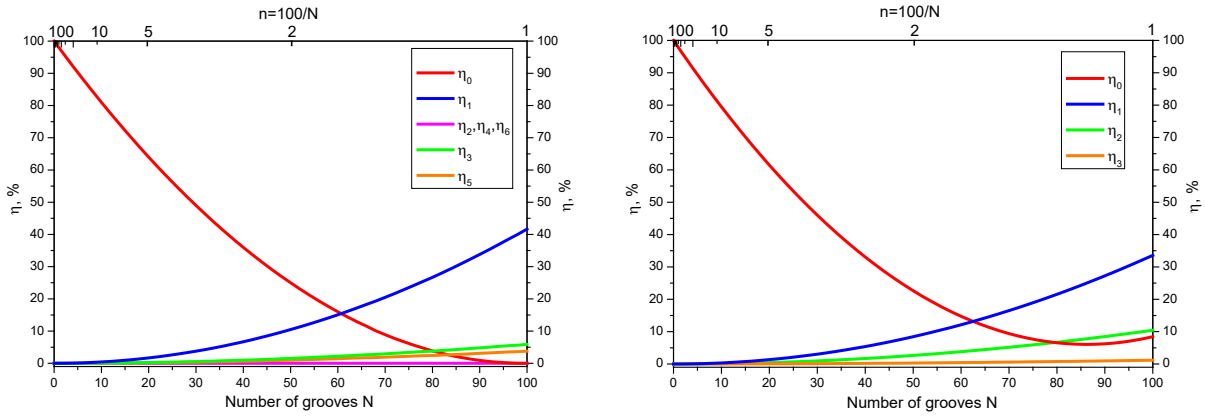


Рис. 3.29. Зависимость ДЭ 0-6 порядков дифракции для решетки с прямоугольным профилем (а) и синусоидальным (б) от числа штрихов N при глубине фазовой модуляции Δφ=π радиан и диаметре считывающего пучка D=100Λ [158].

3.3 Влияние формфактора и нелинейности на дифракционную эффективность записанных решеток. Дифракционный способ измерения динамического диапазона фотоотклика голографического фазового материала.

Проявление формфактора в регистрирующей среде на основе многослойной структуры ХС и в азополимерах было экспериментально показано для голографических решеток, записанных гауссовскими пучками [161-165]. Значения рассчитанных формфакторов для толстых и тонких гауссовых голограмм дает основание считать эффект проявления формфактора одинаково применимым и близким по значениям для двух режимов дифракции: Брэгга и Рамана-Ната [164,165]. Эффект формфактора голограмм был использован при определении динамического диапазона фотоотклика при изучении регистрирующих сред на основе многослойной структуры ХСП и в азополимерах [162].

В данной работе исследуется связь величины формфактора и ДЭ элементарных голограмм, представляющих собой голографические решетки. Для тонких фазовых решеток, восстановление на которых происходит в режиме дифракции Рамана-Ната, характерно наличие многих порядков дифракции [159], в отличие от объемных голограмм, дифракция на которых описывается в режиме Брэгга. При голографической записи решеток распределение интенсивности излучения преобразуется в пространственную фазовую модуляцию материала, за счет изменения толщины либо показателя преломления [166]. Для исследования влияния неоднородности освещения на ДЭ в процессе записи рельефных

решеток были использованы нерасширенные пучки лазера, интенсивность которых по полю луча хорошо описывается гауссовой функцией. Интерференция таких лучей приводит к формированию интерференционной картины с гауссовым распределением глубины модуляции интенсивности. Для ряда материалов (азополимеры, ХС) облучение интерференционной картиной приводит к прямому формированию поверхностного рельефа, соответствующего интерференционной картине [167,168].

Дифракция монохроматического света на гауссовой рельефной решетке была смоделирована путем использования алгоритма углового спектра [169]. Для этого была смоделирована гауссова решетка с фазовой модуляцией соответствующей функции Гаусса

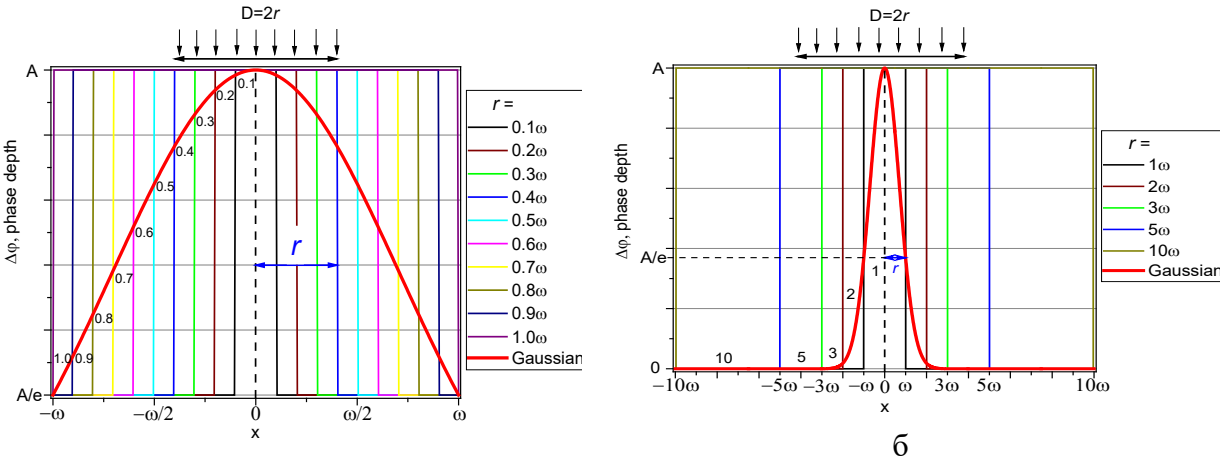
$$\Delta\varphi(x,y) = Ae^{(-\frac{r}{\omega})^2} \qquad (3.17),$$

где r – расстояние от оси решетки ($r^2 = x^2 + y^2$), а ω принято называть шириной или эффективным радиусом гауссова пучка, который равен расстоянию, на котором амплитуда фазовой модуляции убывает в *e* раз по сравнению с амплитудой фазовой модуляции на оси (A),

$$\Delta\varphi(\omega) = A/e \qquad (3.18).$$

На рис. 3.30 схематически показана пространственная форма решетки (вдоль координаты *x*) с гауссовым распределением амплитуды фазовой модуляции при эффективном радиусе решетки $\omega = 1$. Как будет показано далее, на величину и кинетику ДЭ влияет и диаметр считывающего излучения. На рис. 3.30 также показаны считывающие пучки с относительными радиусами от 0.1ω до 1.0ω.

Анализ ДЭ для гауссовых решеток проводили по формуле $\eta_n = J_n^2\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right)$ (3). В виду того, что пространственная фазовая модуляция материала Δϕ определяется распределением интенсивности излучения, неравномерность экспозиции по полю E(x,y) приводит к неравномерной фазовой модуляции Δϕ(x,y).



а б

Рис. 3.30. Гауссовое распределения амплитуды фазовой глубины решетки при эффективном радиусе решетки равном $\omega = {A}/{e}$, и различных относительных радиусах считывающего пучка: от 0.1ω до 1.0ω – (а), от 1ω до 10ω (б) [161].

Если принять, что фазовая модуляция Δϕ(x,y) определяется соотношением

$$\Delta\phi(x,y) \approx E(x,y) \qquad (3.19),$$

где E(x,y) – экпозиция, то выражение ДЭ можно переписать

$$\eta_n(x,y) = J_n^2(E(x,y)) \qquad (3.20).$$

Средняя ДЭ первого порядка будет равна $\eta_m = \frac{1}{s}\iint J_1^2(E(x,y)dxdy \qquad (3.21),$

где *s* – площадь голограммы.

Принимая, что скорость модуляции фазового рельефа была линейной, была рассчитана ДЭ для решеток с гауссовым распределением экспозиции. При этом изменяли значение радиуса считывающего луча, что равносильно изменению площади считываемого участка голограммы. На рис. 3.31 показана кинетика изменения ДЭ гауссовой решетки для разных радиусов считывающего луча r (от 0.1 до 1.0 к эффективному радиусу голограммы).

Здесь экспозиция E приводится в нормированных единицах так, что E=1 изменяет фотоотклик голографического материала, приводя к росту аргумента под функцией Бесселя, равному одному радиану.

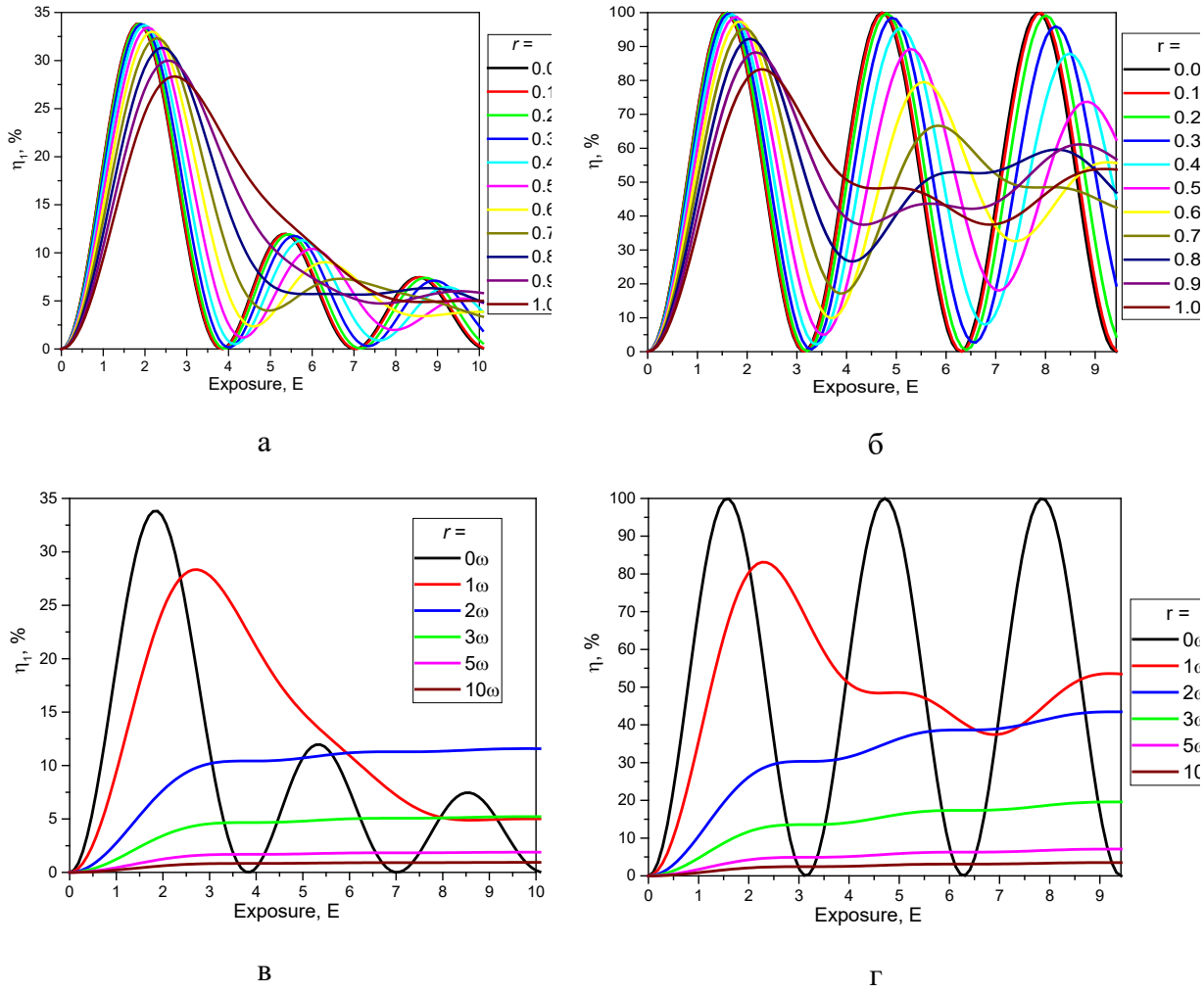


Рис. 3.31. Кинетика изменения ДЭ первого порядка тонкой гауссовой решетки и объемной гауссовой решетки при увеличении экспозиции для диаметра считывающего пучка от r=0.1ω до 1.0ω (а,б – соотвественно) и от r=1ω до 10ω (в,г – соотвественно) [161].

Величина формфактора Ψ определяет запаздывание по экспозиции достижения первого максимума ДЭ по сравнению с равномерной решеткой, и определяется по формуле

$$\Psi = {E_{r_0}}/{E_r} \qquad (3.22),$$

где E_{r0} – требуемая экспозиция для достижения максимума ДЭ в первом порядке равномерной (плоской) решетки (r_0=0.0ω), E_r – требуемая экспозиция для достижения максимума ДЭ в первом порядке гауссовой решетки.

Как видно, в этом случае кривая ДЭ описывается классическим выражением ДЭ тонких решеток, определяемая как квадрат функции Бесселя. При всех других диаметрах считывающего луча неравномерность экспозиции по полю приобретает доминирующее значение. Для всех этих случаев был рассчитан формфактор Ψ, как отношение экспозиции при достижении максимума ДЭ равномерной решетки, к экспозиции при достижении максимума ДЭ гауссовой решетки.

В таблице 3.3 приведены значения найденного формфактора для разных радиусов считывающего пучка.

Таблица 3.3. Значения найденного формфактора Ψ для разных радиусов считывающего пучка *r*.

r	0.0ω	0.1ω	0.2ω	0.3ω	0.4ω	0.5ω	0.6ω	0.7ω	0.8ω	0.9ω	1.0ω
E_r	1.88	1.88	1.88	1.88	1.98	2.07	2.17	2.26	2.45	2.54	2.79
Ψ	1.00	1.00	1.00	1.00	0.95	0.91	0.87	0.83	0.77	0.74	0.67
r	0.0ω	1ω	2ω	3ω	5ω	10ω					
E_r	1.88	2.73	3.33	3.33	3.33	3.33					
Ψ	1.00	0.67	0.56	0.56	0.56	0.56					

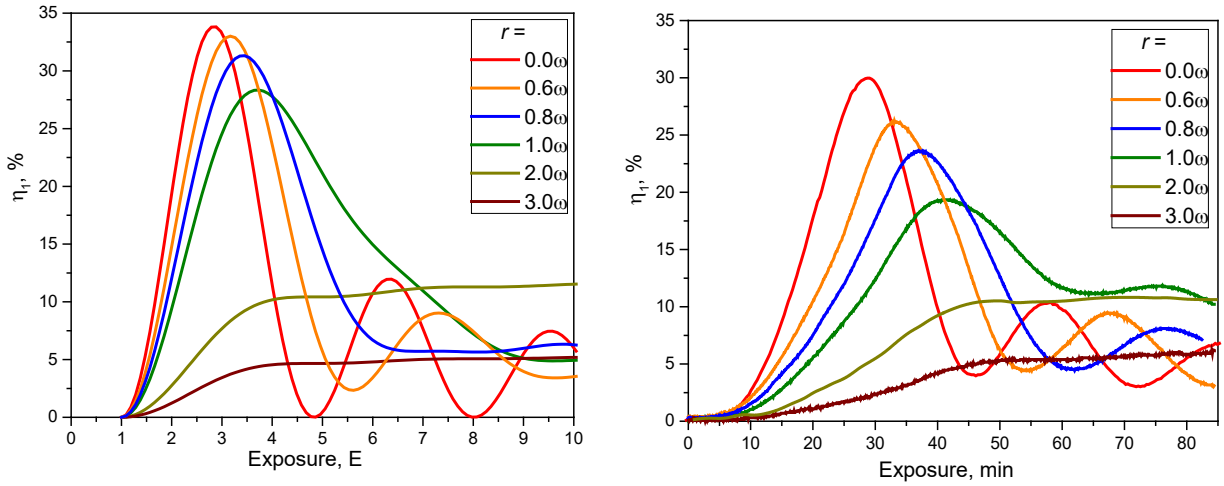
Аналогичные расчеты были проведены и для случая считывающего пучка $r > \omega$. На рис. 3.30 (б) схематически показана пространственная форма решетки (вдоль координаты *x*) с гауссовым распределением амплитуды фазовой модуляции и считывающие пучки с относительными радиусами от 1ω до 10ω (r=1ω, 2ω, 3ω, 5ω и 10ω) и на рис. 3.31 (в,г) показана кинетика изменения ДЭ гауссовой решетки для разных радиусов считывающего луча r (от 1ω до 10ω).

Схожесть картин позволяет предположить единую природу зависимости ДЭ от неравномерности экспозиции, а именно по гауссовому рапределению, и соответственно величины формфактора.

Экспериментальное наблюдение влияния формфактора на ДЭ осуществляли на голографических решетках с периодом 5,0 мкм (200 л/мм), записанных с помощью двух сходящихся лучей (λ=532 нм) по схеме Лейта-Упатниекса [161]. Для записи использовались нерасширенные лучи с гауссовым распределением интенсивности по полю луча. Запись

проводилась на многослойных структурах на основе ХС As_2S_3-Se (толщиной 2940 нм). Экспонирование МНС формируемой интерференционной картины приводит к формированию поверхностного рельефа, т.е. к формированию рельефно-фазовой ДР. ДЭ измерялась в первом дифракционном порядке на пропускание с помощью лазерной указки (λ=650 нм, P=1 мВт) при перпендикулярном падении считывающего луча. Интенсивность в первом и нулевом дифракционных порядках регистрировалась с помощью кремниевых фотодиодов ФД-24к и системой электронного усиления сигналов. Радиус записывающих лучей равной интенсивности составлял около 1.0 мм, при этом диаметр считывающего луча варьировали с помощью фокусирующей линзы в пределах 0.1 – 3.0 мм.

На рис. 3.32 представлена экспериментальная (а) и смоделированная (б) кинетика изменения ДЭ решеток при одинаковых условиях записи и при различных диаметрах считывающего луча (от максимально узкого (r≈0.0ω) до широкого, покрывающего почти всю решетку (r≈1.0ω) и более широкого (r≈3.0ω).



а б

Рис. 3.32. Экспериментальная (а) и смоделированная (б) кинетика изменения ДЭ решеток при одинаковых условиях записи и при различных диаметрах считывающего луча (от максимально узкого (r≈0.0ω) до широкого, покрывающего почти всю решетку (r≈1.0ω) и более широкого (r≈3.0ω) [161].

Построенные смоделированные кинетики ДЭ при формировании гауссовой решетки и экспериментально-полученные позволяют соотнести отношения радиусов считывающего пучка и решетки путем максимального совпадения двух кривых.

Исходя из полученного значения экспозиции для равномерной решетки были рассчитаны значения формфактора для гауссовских решеток при различных диаметрах луча, которые приведены в таблице 3.4. Сопоставляя полученные данные с теоретически полученной зависимостью формфактора Ψ от радиуса считывающего пучка, был оценен радиус считывающего луча *r* и сопоставлены экспериментальные данные с теоретическими.

Таблица 3.4. Значения найденного формфактора Ψ для разных радиусов считывающего пучка r.

No	1	2	3	4	5	6	7
E_r	28.8	33.4	37.2	41.5	45.5	48.0	49.6
Ψ	1	0.86	0.77	0.69	0.63	0.59	0.58
r	0.0ω	0.6ω	0.8ω	1.0ω	1.5ω	2.0ω	3.0ω

Экспериментальное значение формфактора Ψ тонкой гауссовой решетки, определяемое по формуле $\psi=E_{r0}/E_r$ где E_{r0} – требуемая экспозиция для достижения максимума ДЭ в первом порядке равномерной (плоской) решетки (или в случае использования узкого считывающего луча с радиусом r=0.1ω-0.3ω, а E_r – требуемая экспозиция для достижения максимума ДЭ в первом порядке гауссовой решетки, было определено по экспериментально-полученной кинетике роста ДЭ гауссовой решетки. Исходя из соотношения $\psi=E_{r0}/E_r$ было определено, что формфактор тонкой решетки в режиме дифракции Рамана-Ната при записи гауссовыми пучками составляет $\Psi = {}^{28.8}/_{41.5} = 0.69$.

Дифракционный способ измерения динамического диапазона фотоотклика голографического фазового материала.

В работах [161,165] предложен дифракционный способ измерения величины фотоотклика голографического материала по структурированной дифракционной картине, основанный на эффекте формфактора. Прямое измерение количества колец в исследуемых порядках дифракции, возникающих из-за наличия эффекта формфактора, и регистрация соответствующих нулей функций Бесселя всех зарегистрированных порядков позволяет увеличивать точность полученных измерений фотоотклика до сравнимой с классическими интерференционными методами (λ/20).

Эффект формфактора голограмм [161-164] был использован при определении динамического диапазона фотоотклика при изучении регистрирующих сред на основе МНС ХС и в азополимерах [162-165]. Предлагаемый способ измерения основан на измерении

компоненты фотоотклика, непосредственно дающей вклад в фазовую модуляцию, определяющую ДЭ голограммы в процессе записи. При этом эффект формфактора, который присутствует при записи голограмм неоднородными по интенсивности пучками, обычно гауссовыми, приводит к структурированию дифракционной картины, а именно к формированию чередующихся темных и светлых колец, как показано на рис. 3.33. Измеряя количество колец во всех видимых порядках дифракции, можно определить величину фототклика голографического материала.

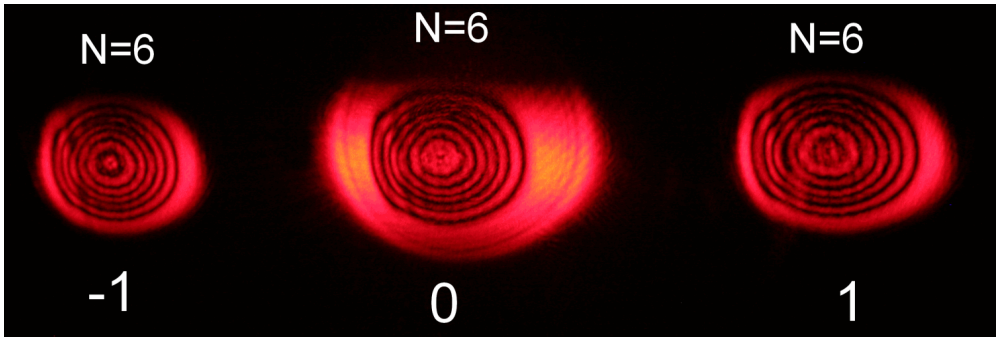


Рис. 3.33. Дифракционная картина нулевого и первых порядков с наблюдаемыми кольцами в каждом порядке (по 6 колец) [162]

Такие кольца возникают как в объёмных брэгговских голограммах, так и плоских голограммах Рамана – Ната, возникающих при взаимодействии двух нелинейностей. Для брэгговских голограмм это взаимодействие синусоидальной зависимости ДЭ от экспозиции с гауссовой нелинейностью по полю голограммы при её экспонировании гауссовыми лазерными пучками, а для голограмм Рамана – Ната гауссовой нелинейности записывающих пучков и нелинейной зависимости функции Бесселя от экспозиции, которой описывается ДЭ тонких голограмм [159]. Локальная ДЭ каждого из m реализованных порядков дифракции тонких голограмм Рамана-Ната описывается соответствующими порядками функции Бесселя.

- $$\eta_m = J_m^2\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right) \qquad (3.33)$$

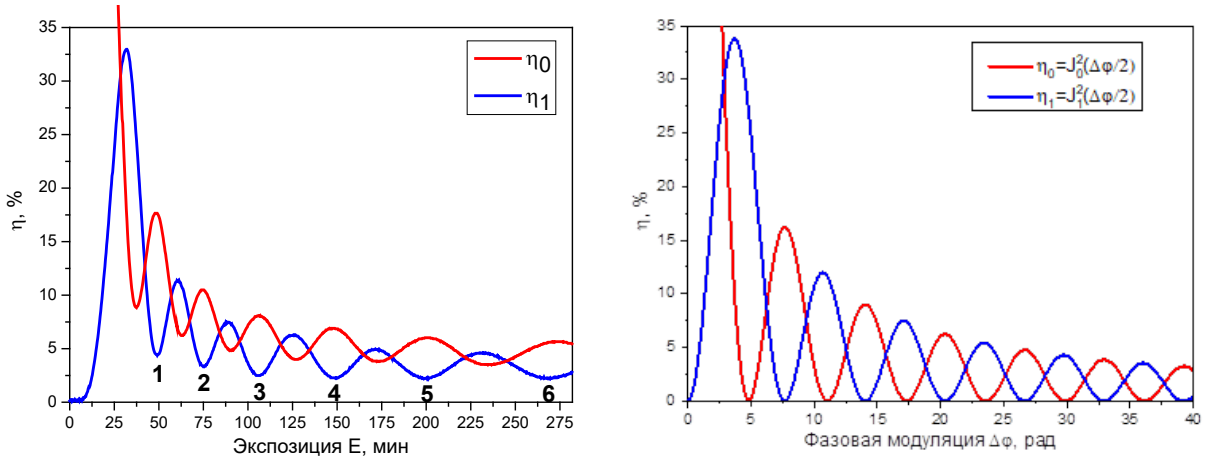
где m – порядок дифракции, фотоотклик $\Delta\varphi$ для пропускающей и отражающей голограммы соответственно равен

- $$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda\cos(\theta_m)}(n-1)\Delta h \qquad (3.34)$$
- $$\Delta\varphi = \frac{4\pi}{\lambda\cos(\theta_m)}\Delta h \qquad (3.35)$$

здесь λ - длина волны считывающего излучения; θ_m – угол дифракции считывающего излучения в порядок m, а Δh- высота фотоиндуцированного поверхностного рельефа голограммы.

При росте фазовой модуляции в аргументах для всех рассматриваемых случаев графики ДЭ для каждого порядка дифракции проходят ряд нулевых значений, которые мы и будем брать в качестве реперных точек при определении кинетики фазовой модуляции. Для экспериментального измерения динамического диапазона фотоотклика были записаны голографические решетки с периодом 5,0 мкм (200 л/мм) с помощью двух сходящихся лучей (λ=532 нм) по схеме Лейта-Упатниекса (рис. 3.2). Для записи использовались нерасширенные лазерные лучи с гауссовым распределением интенсивности по полю луча. Запись проводилась на МНС As_2S_3-Se (толщиной 2940 нм). Экспонирование многослойной структуры формируемой интерференционной картины приводит к формированию поверхностного рельефа, т.е. к формированию рельефно-фазовой дифракционной решетки [168]. Радиус записывающих лучей равной интенсивности составлял около 1.5 мм, при этом диаметр считывающего луча составлял в пределах 0.1 мм.

На рис. 3.34 показаны экспериментально-измеренные кинетики ДЭ нулевого и первого порядка при голографической записи решетки в течение 280 минут. Дифракционная картина записанной решетки нулевого и первых порядков показана на рис. 3.33.



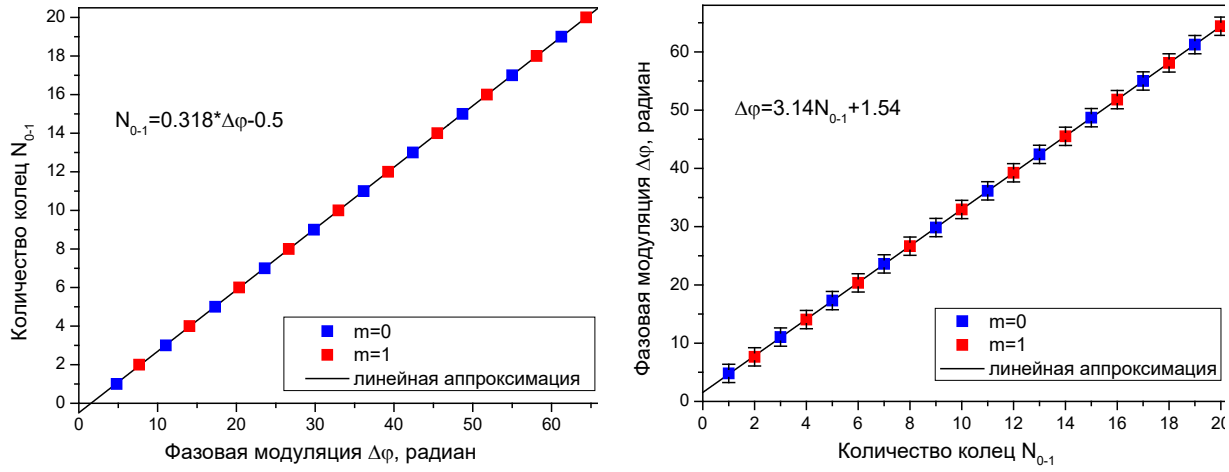
а б

Рис. 3.34. Экспериментально измеренные (а) и смоделированные (б) кинетики ДЭ нулевого и первого порядка при голографической записи решетки [162].

При использовании гауссовых пучков для записи решеток дифракционная картина такой решетки структурируется, каждый порядок которой состоит из темных и светлых колец, количество которых N в каждом порядке соответствует количеству экстремумов с минимальной и максимальной интенсивностью. На рис. 3.34(а) по кинетике ДЭ нулевого и первого порядков видно, что количество пройденных экстремумов с минимальной интенсивностью в каждом порядке равно шести, что соответствует шести темным кольцам (N=6) в соответствующих дифракционных порядках, показанных на рис. 3.33. Смоделированные кинетикиДЭ нулевого и первого порядка, показанные на рис. 3.34 (б), имеют такой же осциллирующий характер с прохождением через экстремумы. По данной зависимости были определены значения фазовой модуляции для каждого минимума ДЭ, т.е. корня уравнения $\eta_m = J_m^2\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right) = 0$ и были построены зависимости количества N пройденных минимумов (нулей η) от величины фазовой модуляции Δφ (рис. 3.35(а)). Данные зависимости могут быть описаны линейной функцией типа

$N = (\Delta\varphi_N + A)/B$, где A и B – некоторые константы.

Нетрудно видеть, что по количеству пройденных нулей (наблюдаемых колец) каждого порядка дифракции можно решить обратную задачу и определить и фазовую модуляцию $\Delta\varphi_N = BN - A$. Зависимость значения достигнутой фазовой модуляции от количества пиков (наблюдаемых колец) представлена на рис. 3.35(б).



а б

Рис. 3.35. а - Зависимость количества колец в двух порядках $N_{0\text{-}1}$ во мере роста фазовой модуляции Δφ от 0 до 65 радиан; б - Зависимость значения измеряемой фазовой модуляции от количества колец для нулевого и первого порядков [162].

Как было показано в работах [161,165] точность измерения фазовой модуляции зависит от количества рассматриваемых дифракционных порядков. Для одного рассматриваемого дифракционного порядка точность составляет π радиан. С увеличением количества рассматриваемых порядков, точность измерения фазовой модуляции увеличивается пропорционально, и составляет π/k, где k – количество рассматриваемых дифракционных порядков. В таблице 3.4 представлены зависимости количества колец $N_{0\text{-}m}$ и фазовой модуляции Δφ от количества исследуемых порядков дифракции k(0-m).

Таблица 3.4. Функции зависимости количества колец $N_{0\text{-}m}$ и фазовой модуляции Δφ от количества исследуемых порядков дифракции k(0-m).

Количество порядков дифракции k(0-m)	Количество колец $N_{0\text{-}m}(k, \Delta\varphi)$	Фазовая модуляция $\Delta\varphi(k,N_{0\text{-}m})$	Погрешность измерения $\Delta\varphi(k)$
1 (0)	$N = 1(\Delta\varphi_N + 1{,}530)/2\pi$	$\Delta\varphi_N = 2\pi N/1 - 1{,}530$	π/1
2 (0-1)	$N = 2(\Delta\varphi_N - 1{,}547)/2\pi$	$\Delta\varphi_N = 2\pi N/2 + 1{,}547$	π/2
3 (0-2)	$N = 3(\Delta\varphi_N - 3{,}482)/2\pi$	$\Delta\varphi_N = 2\pi N/3 + 3{,}482$	π/3
4 (0-3)	$N = 4(\Delta\varphi_N - 5{,}051)/2\pi$	$\Delta\varphi_N = 2\pi N/4 + 5{,}051$	π/4
5 (0-4)	$N = 5(\Delta\varphi_N - 6{,}473)/2\pi$	$\Delta\varphi_N = 2\pi N/5 + 6{,}473$	π/5
6 (0-5)	$N = 6(\Delta\varphi_N - 7{,}780)/2\pi$	$\Delta\varphi_N = 2\pi N/6 + 7{,}780$	π/6
7 (0-6)	$N = 7(\Delta\varphi_N - 9{,}019)/2\pi$	$\Delta\varphi_N = 2\pi N/7 + 9{,}019$	π/7
8 (0-7)	$N = 8(\Delta\varphi_N - 10{,}189)/2\pi$	$\Delta\varphi_N = 2\pi N/8 + 10{,}189$	π/8
9 (0-8)	$N = 9(\Delta\varphi_N - 11{,}317)/2\pi$	$\Delta\varphi_N = 2\pi N/9 + 11{,}317$	π/9
10 (0-9)	$N = 10(\Delta\varphi_N - 12{,}392)/2\pi$	$\Delta\varphi_N = 2\pi N/10 + 12{,}392$	π/10
11 (0-10)	$N = 11(\Delta\varphi_N - 13{,}432)/2\pi$	$\Delta\varphi_N = 2\pi N/11 + 13{,}432$	π/11
k (0-m)	$N = k(\Delta\varphi_N - A)/2\pi$	$\Delta\varphi_N = 2\pi N/k + A$	π/k

На рис. 3.36 показана зависимость точности измерения от количества исследуемых порядков k (от 1 до 11). Видно, что с увеличением количества исследуемых дифракционных порядков погрешность измерения, определяемая расстоянием между соседними значениями измеряемого Δφ по сумме нулевых значений (колец) во всех наблюдаемых порядках дифракции уменьшается, тем самым увеличивая точность измерения. Таким

образом, по анализу кинетики (η) с подсчетом количества пройденных минимумов интенсивности (η) каждого отдельного порядка дифракции можно оценить величину фазовой модуляции и, соответственно, фотоотклика с точностью более π радиан.

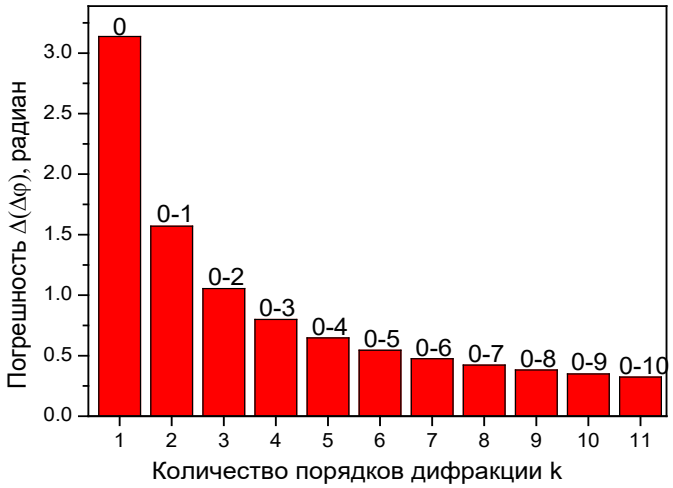
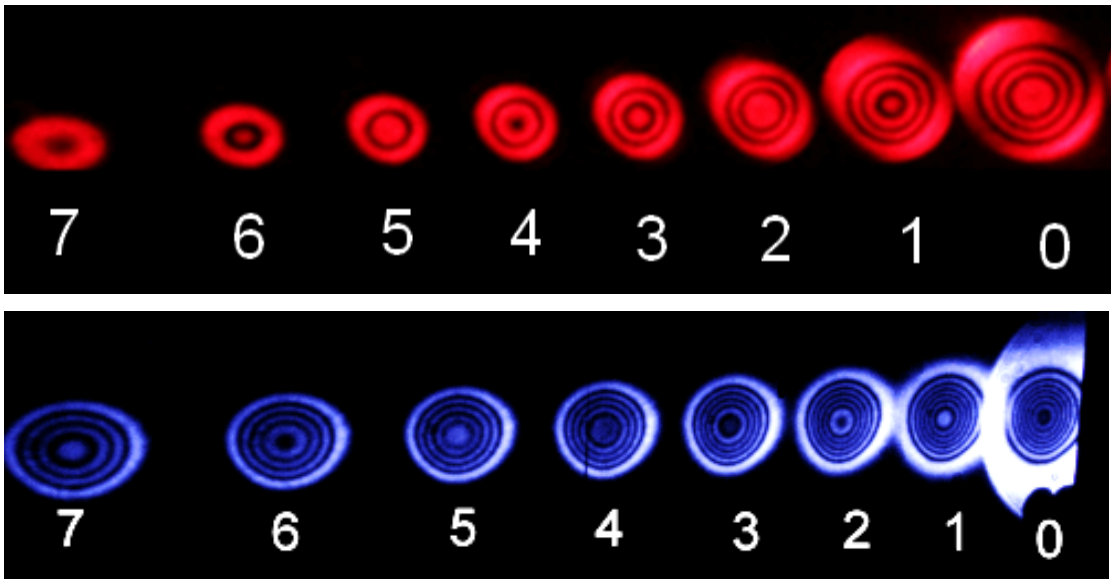


Рис. 3.36. Зависимость погрешности измерения от количества исследуемых порядков k (до 11) [161,165].

Для экспериментального подтверждения предложенного метода рельефно-фазовая решетка была записана гауссовыми пучками на МНС As_2S_3-Se. Дифракционные картины первых восьми порядков (m=0-7), зарегистрированные в режиме пропускания (λ=650 нм) и в режиме отражения (λ=405 нм), показаны на рис. 3.37а и 3.37б соответственно.

Как видно из рис. 3.37 количество наблюдаемых колец в дифракционной картине для одной и той же решетки увеличивается в случае отражения за счет двойного набега фазы и более короткой длины волны. Следует отметить, что количество колец в нулевом и первом порядках на отражении равно удвоенному числу колец в пропускании, а в сторону более высоких порядков m≥2 данное соотношение меняется за счет того, что увеличивается угол дифракции θ_m в более высокие порядки *m*, что согласно вышеприведенным формулам $\Delta\varphi$ ведет к более высокой фазовой модуляции, и соответственно большему количеству колец N в более высоких дифракционных порядках.



а

б

Рис. 3.37. Дифракционные картины первых восьми порядков (m=0-7), зарегистрированные в режиме: а - пропускания (λ=650 нм); б - отражения (λ=405 нм) [161].

По количеству измеренных колец *N* в каждом дифракционном порядке (из рис. 3.37) была оценена величина фазовой модуляции $\Delta\varphi$ и глубины поверхностного рельефа Δh по вышеприведенным формулам для каждого способа измерения. Показатель преломления МНС был оценен из спектров пропускания и был равным 2,65 для данной длины волны (λ=650 нм). На пропускание искомые величины составили:

$\Delta\varphi_{N0} = 17{,}31\pm3{,}14$ радиан, $\Delta h_{N0} = 1{,}09\pm0{,}20$ мкм;

$\Delta\varphi_{N0-1} = 20{,}40\pm1{,}57$ радиан, $\Delta h_{N0-1} = 1{,}28\pm0{,}10$ мкм;

$\Delta\varphi_{N0-5} = 20{,}35\pm0{,}536$ радиан, $\Delta h_{N0-5} = 1{,}28\pm0{,}04$ мкм;

$\Delta\varphi_{N0-7} = 21{,}18 \pm 0{,}40$ радиан, $\Delta h_{N0-7} = 1{,}33\pm0{,}03$ мкм.

На отражение искомые величины составили:

$\Delta\varphi_{N0} = 42{,}45\pm3{,}14$ радиан, $\Delta h_{N0} = 1{,}37\pm0{,}10$ мкм;

$\Delta\varphi_{N0-1} = 42{,}39\pm1{,}57$ радиан, $\Delta h_{N0-1} = 1{,}37\pm0{,}05$ мкм;

$\Delta\varphi_{N0-5} = 41{,}29\pm0{,}536$ радиан, $\Delta h_{N0-5} = 1{,}33\pm0{,}02$ мкм;

$\Delta\varphi_{N0-7} = 40{,}82 \pm 0{,}40$ радиан, $\Delta h_{N0-7} = 1{,}32\pm0{,}01$ мкм.

Как видно, увеличение количества рассматриваемых порядков приводит к увеличению точности измерения фазовой модуляции решетки и соответственно фотоотклику регистрирующей среды. При этом метод оценки на пропускание и отражение

дают схожие результаты, а более короткая длина волны дает большую точность. Для верификации полученных результатов глубина поверхностного рельефа была измерена на АСМ. В виду гауссового распределения глубины поверхностного рельефа измерение проводили в различных точках вдоль решетки (от края до середины), как показано на рис. 3.38. Размер области сканирования составил 25х25 мкм.

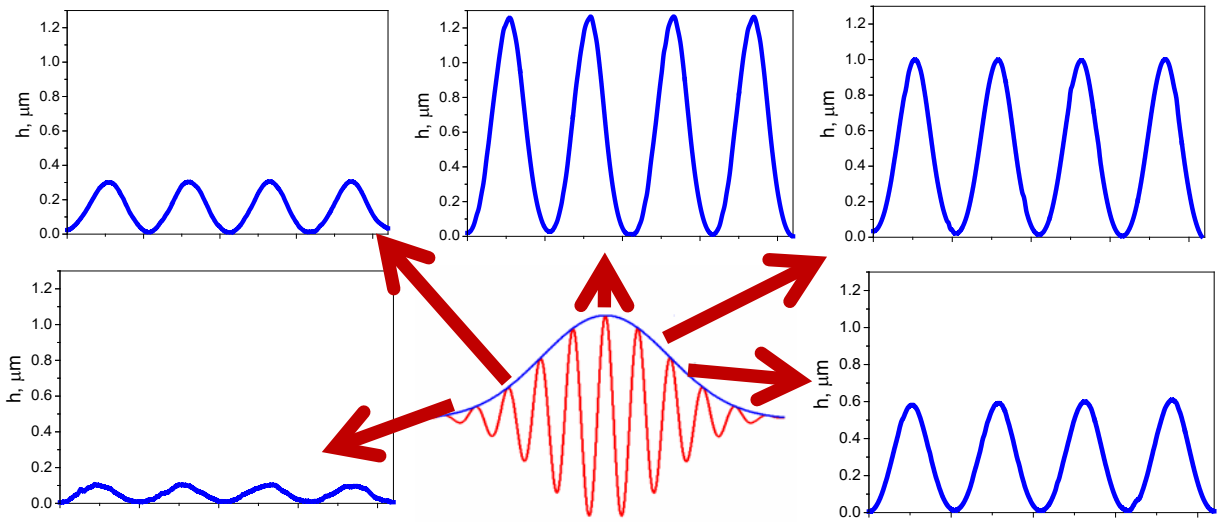


Рис. 3.38. Профили поверхностного рельефа, измеренные с помощью АСМ на различных участках вдоль решетки (от края до середины). В центре приведена схематичная топография решетки с гауссовым распределением глубины рельефа [162

Данные исследования АСМ показывают, что глубина профиля решетки увеличивается от края к середине, в середине глубина поверхностного рельефа составила 1,26 мкм. Расхождение результатов, померенных описанным выше дифракционным способом, и с помощью АСМ, и составляющее около 60 нм (до 5% от глубины рельефа) можно объяснить достаточно маленькой областью сканирования на АСМ (25х25 мкм), что при диаметре решетки около 2000 мкм и гауссовом распределении глубины решетки поиск центра решетки с максимальной глубиной является достаточно трудной задачей. Можно предполагать, что измеренный участок решетки с глубиной 1,26 нм, не является центром решетки, а находится где-то рядом.

Как показано, описанный способ экспериментального определения величины фотоотклика голографического материала может быть использовано при разработке и исследовании новых материалов для голографии, исследовании кинетики записи голограмм и при отработке режимов их записи, создании голографических оптических элементов и

дисплеев, в голографической интерферометрии и дефектоскопии, а также при голографической записи информации.

3.4 Выводы к главе 3.

1. Показано, что при скалярной голографической записи в тонких пленках ХС, ДР являются амплитудными, обусловленными фотоиндуцированными изменениями коэффициента поглощения и показателя преломления в объеме материала. Увеличение ДЭ в МНС ХС-Se по сравнению с отдельными слоями ХС обусловлено технологией напыления на вращающуюся подложку, создающей дополнительную неупорядоченность в слоях, которая “замораживается”, благодаря наноструктурированию. Таким образом, фотоиндуцированное изменение коэффициента поглощения и показателя преломления в объеме наноструктуры увеличивается.
2. В тонких пленках исследуемых фотополимеров скалярная голографическая запись приводит к образованию амплитудных ДР в объеме полимерной пленки. Для получения рельефа необходимо дополнительное травление.
3. Показано, что как при растровом, так и при графическом облучении электронным лучом МНС ХС-Se и тонких пленок фотополимеров, образуются амплитудно-фазовые ДР, обусловленные образованием электронно-дырочных пар в объеме образцов и “вспучивания” материала за счет большой энергии и глубины проникновения электронного облучения. Получено хорошее совпадение рассчитанных и экспериментально наблюдаемых дифракционных картин.
4. Найден и численно определён эффект формфактора при записи гауссовыми пучками голограмм, описываемых дифракцией Рамана-Ната. Для гауссовых голограмм с шириной, определённой по уровню 1/e, значение формафактора составляет 0.69. Значения рассчитанных формфакторов для толстых и тонких гауссовых голограмм дает основание считать эффект проявления формфактора применимым и близким по значениям для двух видов дифракции, дифракции Брэгга и дифракции Рамана-Ната.
5. Экспериментально подтверждено проявление формфактора при определении динамического диапазона фотоотклика при изучении регистрирующих сред на основе многослойной структуры ХС и в азополимерах, значения которого подтвердилось с помощью других методов исследования, а именно атомно-силовой микроскопии.

6. Предложен способ измерения величины фотоотклика голографического материала по структурированной дифракционной картине. Показано, что запись голограмм неоднородными по интенсивности пучками, обычно гауссовыми, приводит к структурированному формированию дифракционной картины, а именно появлению чередующихся темных и светлых колец. Была определена зависимость количества колец в исследуемых порядках дифракции от фазовой модуляции решетки, что позволяет вычислить значение фотоотклика голографической среды по измеренному количеству колец.

7. Увеличение количества рассматриваемых дифракционных порядков для анализа фазового фотоотклика позволяет увеличить точность измерения в k раз, где k – количество дифракционных порядков (от $\lambda/2$ (π радиан) для одного дифракционного порядка до $\lambda/20$ ($\pi/10$ радиан) для 10 порядков), что сравнимо или превосходит точность классических интерференционных методов.

8. Как показано, для гауссовых голограмм максимально достижимая дифракционная эффективность ограничивается эффектом формактора, который присущ как для тонких решеток, так и для толстых. Полученный коэффициент увеличения оптимальной экспозиции позволяет добиться регистрации голограмм с максимальным значением ДЭ, что определяет качество работы голографических приборов.

4. ВЕКТОРНЫЕ ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСТРУКТУРАХ И В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ИЗ КАРБАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

4.1 Поляризационная голографическая запись и исследование дифракционных структур.

Использование рельефно-фазовых дифракционных структур на основе ХС, позволяющие добиться высокой ДЭ [171], изготавливают записью электронными или ионными пучками, фото- или рентгеновской литографией, интерференционной фотолитографией, микро- или наноимпринтингом [172-174]. Эти традиционные литографические технологии используют жидкостное травление или более затратное сухое

анизотропное травление, добавляющее несколько дополнительных операций и усложняющее технологический процесс [173-176].

Природа прямого формирования рельефа в процессе поляризационной голографической записи еще недостаточно изучена. При облучении слоев ХС актиничным светом в области ширины запрещенной зоны возможны различные процессы - ориентация светом уже имеющихся молекулярных структурных единиц, образование полярных (анизотропных) молекулярных структурных единиц в матрице ХС с одновременным значительным размягчением материала, т.н. наведенной фотопластичностью (фототекучестью), полимеризационные процессы и т.д. [177]. Создание поверхностного рельефа в ХС обусловлено движением образованных анизотропных структурных единиц в неоднородном электрическом поле, т.н. эффект фото-стимулированного массопереноса, приводящего к гигантской модуляции рельефа.

Две взаимно когерентные монохроматические световые волны, пересекаясь в пространстве под некоторым углом, формируют интерференционную картину [178]. В случае взаимно ортогональных поляризаций волн (например, взаимно перпендикулярные линейные поляризации, или правая и левая круговые) пространственно-периодической модуляции интенсивности не происходит.

На деле же интерференция происходит, только в отличие от случая совпадающих поляризаций пространственно-периодической модуляции подвержена не интенсивность излучения, а его состояние поляризации. Для оценки степени модуляции интенсивности в интерференционной картине используется параметр интерференционного контраста (или видности полос) K, определяемый по формуле $K = \left| \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \right| * 100\%$, где I_{max} и I_{min} максимальные и минимальные значения интенсивности в интерференционной картине. В случае ортогональных поляризаций (линейных или круговых) интерференционная картина представляет собой пространственную модуляцию поляризации света, при этом в ряде случаев возникает и модуляция интенсивности света. Нами были рассмотрены следующие скалярные поляризационные конфигурации: S:S и P:P - параллельные линейные поляризации (S:S – сонаправлены к интерференционным полосам, P:P – ортогональные кинтерференционным полосам); S:P – ортогональные линейные волновые поляризации (поляризация S сонаправлена к интерференционным полосам, P – ортогональна к ним);

+45º:-45º - ортогональные линейные поляризации, ориентированные под углом +45º и -45º к направлению интерференционных полос, и RCP:LCP – ортогональные (право- и лево-вращающие) круговые поляризации. Изображение исследуемых поляризационных конфигураций S:S, P:P, S:P, +45°:-45°, и RCP:LCP представлено на рис. 4.1.

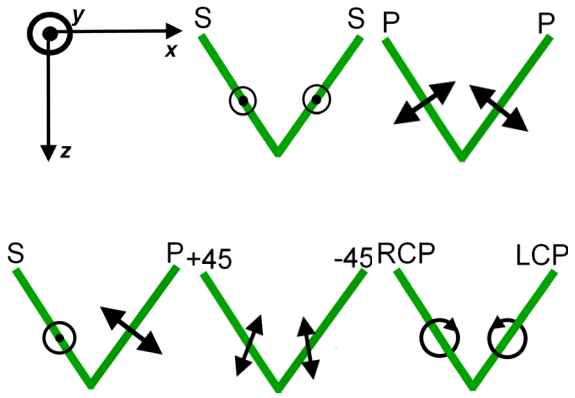


Рис. 4.1. Схематическое изображение поляризационных конфигураций S:S, P:P, S:P, +45°:-45°, и RCP:LCP. Ось *x* соответствует направлению P поляризации, ось *y* – направлению S поляризации, ось *z* – направлению движения пучков.

Пространственно-периодическая модуляция интенсивности света в интерференционной картине зависит не только от поляризационной конфигурации лучей, но также от угла пересечения лучей Θ.

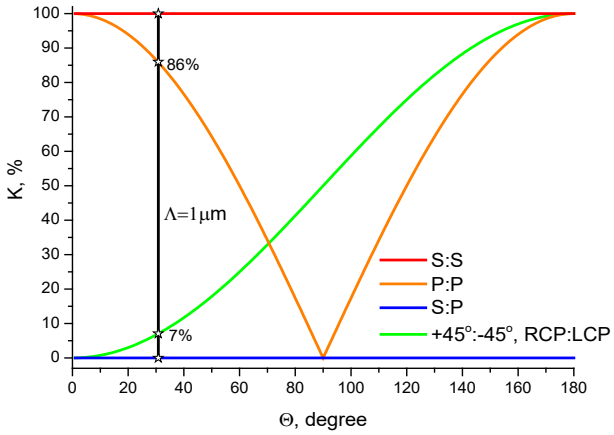


Рис. 4.2. Зависимость контраста K от угла схождения лучей для поляризационных конфигураций S:S, P:P, S:P, +45°:-45°, и RCP:LCP. Вертикальная вкладка и звездочки показывают значения контраста для различных поляризационных конфигураций при периоде интерференционной картины 1 мкм для длины волны 532 нм.

На рис. 4.2 показана зависимость интерференционного контраста от угла пересечения лучей Θ (от 0° до 180°) для всех рассматриваемых поляризационных конфигураций.

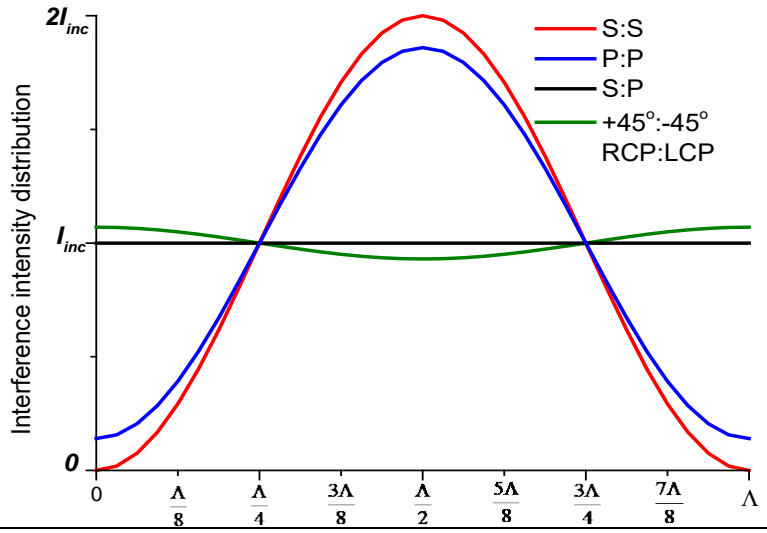
Как видно из рис. 4.2 интерференционный контраст не зависит от угла пересечения лучей для конфигураций S:S и S:P, причем является максимальным для S:S конфигурации (K=100%) и минимальным для ортогональной S:P поляризации (K=0%). Однако для P:P конфигурации модуляция интенсивности сначала уменьшается с максимального контраста 100% до 0% (при углах Θ от 0° до 90°), а затем растет до максимального значения 100% (при углах Θ от 90° до 180°). Зависимость контраста от угла Θ для P:P конфигурации определяется формулой $K = \left|\cos(\Theta)\right| * 100\%$. Значение контраста для P:P конфигурации при периоде интерференционной картины 1 мкм для длины волны 532 нм составляет 86%. Для ортогональных линейной +45°:-45° и круговой поляризации RCP:LCP модуляция интенсивности растет от 0% до максимального значения 100% при изменении угла Θ от 0° до 180° и определяется зависимостью $K = (1 - \cos(\Theta))/2 * 100\%$. Значение для этих конфигураций при периоде1 мкм для длины волны 532 нм составляет 7%.

Для исследуемых поляризационных конфигураций сходящихся волн было рассчитано направление и форма поляризации в пределах одного периода интерференционной картины Λ=1 мкм, что соответствует углу схождения лучей Θ=30.85^{o} для длины волны записываемого излучения λ=532 нм.

Теоретический расчёт модуляции интенсивности и поляризации в одном периоде Λ=1 мкм (в плоскости ***x-y*** на рис.4.1), а такжеконтраста прииинтерференции лучей с поляризациями S:S, P:P, S:P, +45^{o}:-45^{o} и RCP:LCP представлен на рис. 4.3. Направление и форма поляризации результирующего поля была рассчитана в пределах одного периода интерференционной картины Λ для позиций ***y*** = 0; Λ/8; Λ/4; 3Λ/8; Λ/2; 5Λ/8; 3Λ/4; 7Λ/8; Λ.

В случае S:S и P:P, интерференция лучей приводит к максимальной амплитудной модуляции интенсивности интерференционной картины (K=100% в случае S:S поляризации и K=86% в случае P:P поляризации), в то же время результирующий вектор электрического поля интерференционной картины сохраняет свою линейную форму и направление. Для S:P и +45^{o}:-45^{o} модуляция интенсивностине происходит, а результирующий вектор электрического поля периодически изменяется между линейной, эллиптической и круговой формами. Для случаяRCP:LCP мы имеем небольшую

модуляцию интенсивности (порядка 7%), и результирующая поляризация становится линейной поляризацией с периодически изменяемым направлением.



											K, %
S S	S:S	•	↕	↕	↕	↕	↕	↕	↕	•	100
P P	P:P	•	↔	↔	↔	↔	↔	↔	↔	•	86
S P	S:P	↙↗	⬮	◯	⬮	↘↖	⬮	◯	⬮	↙↗	0
+45 -45	+45°:-45°	↔	⬮	◯	⬮	↕	⬮	◯	⬮	↔	7
RCP LCP	RCP:LCP	↔	↙↗	↙↗	↙↗	↕	↘↖	↘↖	↙↗	↔	7

Рис. 4.3. Теоретический расчет интенсивности вектора электрического поля в пределах одного периода Λ=1 мкм интерференционной картины. K – интерференционный контраст.

Таким образом видно, что интерференционная картина зависит от поляризационной конфигурации интерферирующих лучей и представляет собой пространственно-периодическую модуляцию либо интенсивности, либо направления и формы поляризации, либо и того и другого вместе.

Для оценки возможности голографической записи для формирования рельефных структур исследовались процессы записи ДР с помощью классической схемы в сходящихся пучках, предложенной Лейтом и Упатниексом [104] (рис. 3.2). Для поворота плоскости линейной поляризации использовали фазовую пластинку λ/2, для получения круговой поляризации - λ/4.

Одной из основных задач ставится поиск оптимальной схемы записи для обеспечения необходимой интерференционной картины с требуемыми характеристиками и исследование соответствующих регистрирующих сред для преобразования записанного изображения в поверхностный рельеф.

Новые исследования по фото-стимулированным процессам массопереноса и опто-механическим эффектам, обнаруженным в слоях азополимеров и ХС, показали зависимость взаимодействия также от направления поляризации света, т.е. векторное взаимодействие. Одним из наиболее важных обнаруженных эффектов является прямое, одностадийное формирование поверхностного микрорельефа. Такое формирование поверхностного рельефа в слоях азополимеров и ХС, в отличии от классических фоторезистов, чувствительных к интенсивности излучения, обуславливается модуляцией направления поляризации в интерференционной картине.

4.2 Формирование рельефных дифракционных структур, сформированных в карбазол-содержащем азополимере ПЭПК:ДО.

Движущим механизмом образования поверхностного рельефа в пленках азобензолсодержащих фоточувствительных полимеровявляется циклическая фотоизомеризация молекул азобензола, которые претерпевают обратимый переход из транс- в цис-конформацию [179,180]. Явление массопереноса позволяет создавать рельеф поверхности непосредственно под воздействием света, без последующей обработки химическим травлением. Полимерная масса перемещается из различных областей интерференционной картины, в зависимости от периодического распределения

интенсивности и поляризации света, и транс-цис-фотоселективная изомеризация играет важную роль в процессе деформации.

В данной работе в качестве фоточувствительной регистрирующей среде исследовали карбазол-содержащий полимер ПЭПК с азокрасителем Дисперсный Оранжевый 3. В зависимости от поляризационной конфигурации записывающих лучей были получены рельефные решетки с глубиной около 100 нм и ДЭ около 3.5% [181,182]. В последующих работах [183-190] в результате поиска оптимальных условий сополимеризации ПЭПК-а с азокрасителем были подобраны оптимальные концентрации азокрасителя и толщины слоев. Были изучены спектры оптического пропускания/поглощения, фотоиндуцированные и голографические регистрирующие свойства пленок.

Все использованные растворители и реагенты применялись без дополнительной очистки. Азокраситель Дисперсный Оранжевый 3 (4-[(4'-Нитрофенил)азо]анилин) был приобретен были приобретен в Sigma-Aldrich [191]. Азокраситель ДО3 - нелинейно-оптический азокраситель, который известен своей транс↔цис-фотоизомеризацией и способностью менять свою ориентацию в электрическом поле, вызывая массоперенос полимера при возбуждении поляризованным светом [192,193]. Схема синтеза азополимера и фотография полученной тонкой пленки на стеклянной подложке показаны на рис. 4.4.

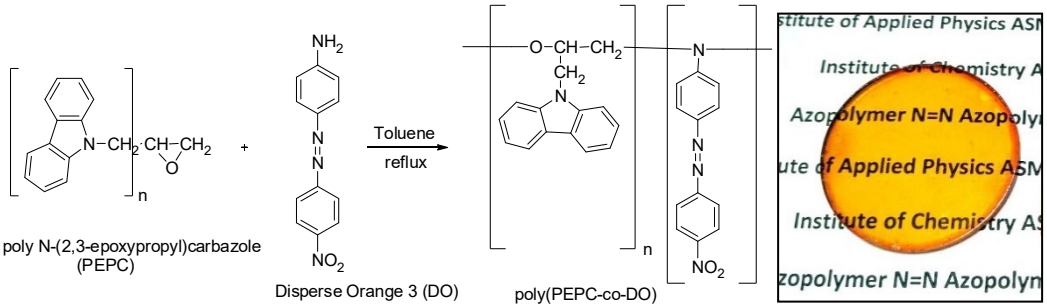


Рис. 4.4. Схема синтеза азополимера (PEPC-co-DO) и изображение полученной тонкой пленки на стеклянной подложке [183].

Азополимер с весовыми концентрациями азокрасителя от 10% до 60% был получен в виде пленок, нанесенных на стеклянные подложки методом ‘spin-coating’. Для получения пленок различной толщины раствор азополимера разбавляли различными количествами толуола. Тонкие азополимерные пленки были получены в равных условиях путем ‘spin-coating’ исходного и разбавленного раствора при 500 об/мин в течение 30 сек и высушены

при комнатной температуре в течение суток. Были получены пленки с толщинами 250, 400, 800, 1600 и 2160 нм.

Поляризационная голографическая запись ДР проводилась на длине волны 473 нм (твердотельный лазер с диодной накачкой DPSS мощностью 100 мВт CNILaser MBL-III-473) в сходящихся пучках (рис. 3.2). Состояния поляризации двух записывающих пучков одинаковой интенсивности 1 Вт/см^2 индивидуально контролировались полу- или четвертьволновыми пластинами. Период решетки Λ, согласно формуле $\Lambda = \lambda_{rec}/(2\sin(\Theta/2))$ составлял 1,25 мкм, соответствующий углу схождения лучей 21.8°. ДЭ решетки η в режиме пропускания контролировалась в реальном времени по измерению интенсивности лазерного диода при λ= 650 нм (без актиничного света и низкой мощности 5 мВт) в первом и 0 дифракционных порядках. ДР регистрировались в пяти различных конфигурациях:

1) S:Sдва пучка линейно поляризованы с векторами электрического поля, перпендикулярными плоскости падения;

2) P:P два пучкалинейно поляризованы с векторами электрического поля, параллельными плоскости падения;

3) S:P два луча ортогонально поляризованы относительно друг друга, один из них S, а другой P к плоскости падения;

4) ±45° два пучкаортогонально линейно поляризованы на ±45° относительно плоскости падения;

5) RCP:LCP,два луча ортогонально циркулярно поляризованы относительно друг друга, один из них имеет правокруговую поляризацию (RCP), а другой - левокруговую поляризацию (LCP).

Процесс формирования решетки контролировался с помощью измерения ДЭ. Значение ДЭ определяется степенью фотоиндуцированных изменений в регистрирующей среде, а именно модуляцией рельефа поверхности, формирование амплитудной и/или фазовой решетки в пленке во время записи. Используя длины волн считывающего пучка из неактиничной области пропускания азополимера, мы можем исследовать формирование фазовой решетки и не учитывать формирование амплитудной решетки. Линейно-поляризованный лазер (P-поляризация) с длиной волны 650 нм направлялся на образец при нормальном падении и служил в качестве зондирующего пучка. Поскольку эта длина волны

находится вне области поглощения (рис. 4.5.), при измерении ДЭ рассматривалась только фазовая голографическая запись.

Спектры пропускания полученных азополимерных пленок поли(PEPC-co-DO) с различным содержанием ДО3 (от 10 до 60 масс.%) и толщиной d=1600 нм представлены на рис. 4.5. На рис. 4.6. представлены спектры пропускания полученных азополимерных пленок поли(PEPC-co-DO) с различной толщиной пленки (от 250 до 2160 нм) и содержанием ДО3 30 масс.%.

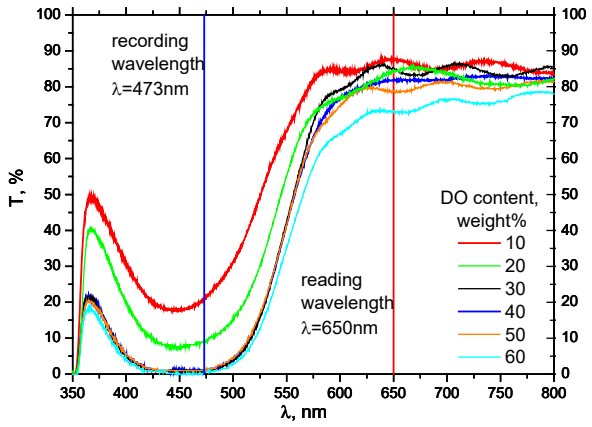


Рис. 4.5. Спектры пропускания пленок поли(PEPC-co-DO) (толщина пленки d=1600 нм) с различным содержанием ДО3. Синяя (473 нм) и красная (650 нм) линии отмечают длину волны, используемую для записи и считывания фазовой решетки, соответственно [183].

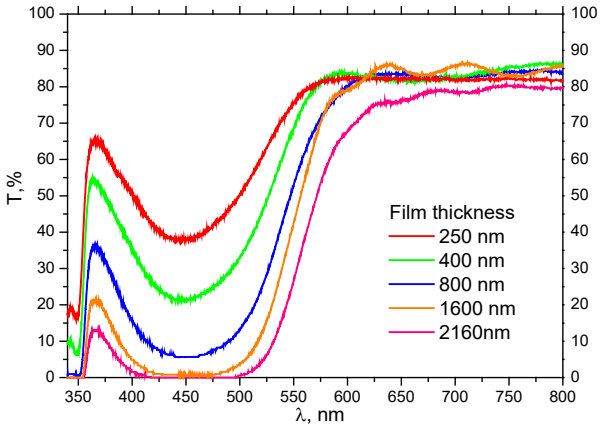


Рис. 4.6. Спектры пропускания пленок поли(PEPC-co-DO) с различной толщиной пленки. Содержание ДО3 составляет 30 масс.% [183]

Максимум области поглощения для этого азополимера лежит при длине волны ~450 нм, что характерно для ДО3, классифицируемого как псевдостильбен [194]. Это подтверждает реакцию азосоединения PEPC с DO3. На рис. 4.5. показана длина волны, используемая для записи (λ=473 нм) и считывания (λ=650 нм) фазовой решетки. Поглощение на длине волны 473 нм близко к максимуму, поэтому эта длина волны может быть использована для записи, в то время как красный лазер на длине волны 650 нм находится в прозрачной области спектра. Сначала было проведено измерение пропускания, а затем пленка была подвергнута воздействию расширенного лазерного луча 473 нм (диаметр 3,4 мм, интенсивность 740 мВт/см^{2}с линейной поляризацией. На рис. 4.7 показана

эволюция спектра пропускания при облучении лазерным светом 473 нм, что демонстрирует фотоиндуцированную изомеризацию пленки поли(PEPC-co-DO) с содержанием ДО3 20 масс. % и толщиной пленки d=1600 нм после облучения с дозой 4,44 кДж/см^2 (около 100 минут). Цис-изомер может термически релаксировать обратно в трансизомер или этот процесс может происходить при оптическом возбуждении.

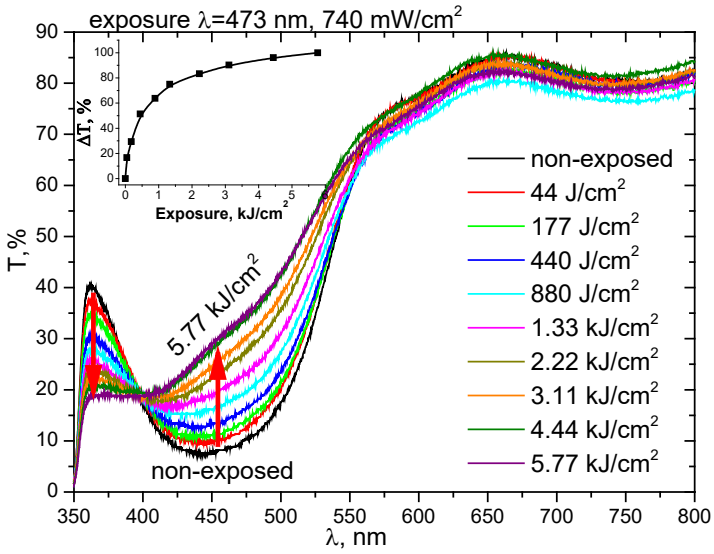
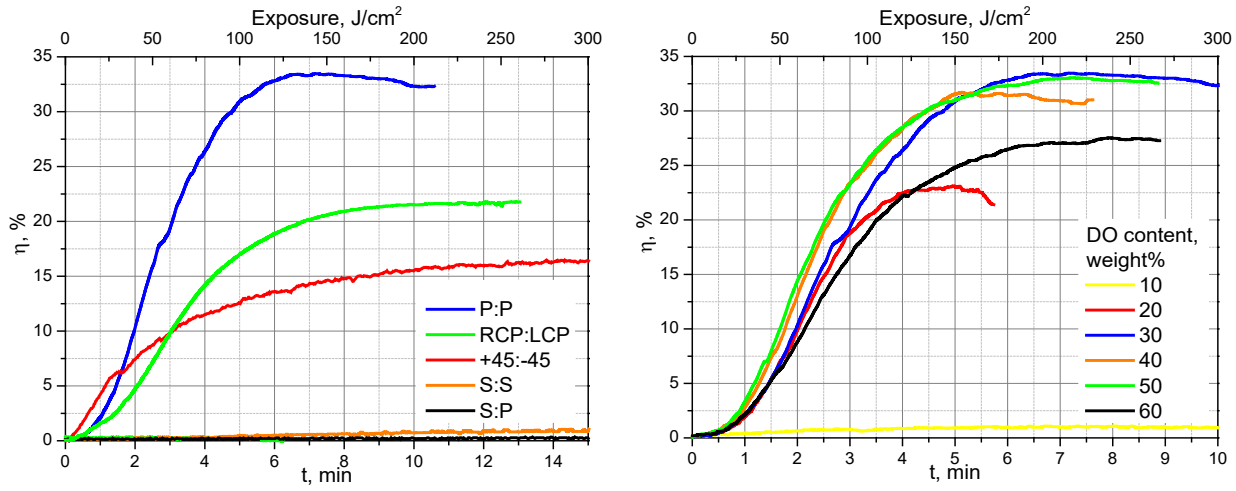


Рис. 4.7. Фотоиндуцированное изменение спектра пленки поли(PEPC-co-DO) с содержанием ДО3 20 масс.% и толщиной пленки d=1600 нм [183].

Пик поглощения при длине волны около 450 нм соответствует поглощению трансформы изомера, который увеличивается при облучении. Представленная серия спектров соответствует фотоизомеризации трансизомера в цисизомер под действием лазерного излучения 473 нм. На вставке показано изменение пропускания при длине волны 450 нм в зависимости от облучения. Появление второго пика при ~360 нм (указан стрелкой) можно отнести к поглощению цисизомера [195]. Как видно, используемая длина волны λ =473 нм близка к пиковому коэффициенту поглощения трансизомера; следовательно, фотоиндуцированные изменения от транс-цис-изомеризации будут происходить быстрее, чем те, которые могли бы произойти при использовании большей длины волны. На рис. 4.7 также можно наблюдать, что изменение поглощения увеличивается с экспозицией и насыщается при экспозиции 4,44 кДж/см^2. Насыщение возникает из-за равновесия междуиндуцированной транс-цис-изомеризацией путем возбуждения в полосе транс-

изомера, пик которой приходится на длину волны 450 нм, и тепловой релаксацией цис-транс-изомеризации [195].

Зависимость ДЭ от времени записи и экспозиции для всех исследованных конфигураций поляризации показана на рис. 4.8(а). Запись проводилась на пленке поли(PEPC-co-DO) с толщиной 1600 нм и концентрацией азокрасителя 30 масс.%. Как видно из рис. 4.8, ДЭ зависит от конфигурации поляризации. Наилучшие показатели достигаются при конфигурации P:P. Для всех конфигураций поляризации, кроме S:P, дифракционная эффективность в зависимости от времени увеличивалась и в конечном итоге достигла относительно стабильного состояния во время экспозиции.



а б

Рис. 4.8. Зависимость дифракционной эффективности от времени записи для всех исследованных конфигураций поляризации (а) и при использовании поляризационной конфигурации P:P и концентрациях азокрасителя от 10 до 60 масс.% [183].

Для наилучшей поляризационной конфигурации была проведена голографическая запись в пленках поли(PEPC-co-DO) с различной концентрацией азокрасителя DO3 с одновременным измерением DE. Зависимость ДЭ от времени записи и экспозиции при использованииконфигурации P:P призаписи в пленке поли(PEPC-co-DO) толщиной 1600 нм и концентрацией азокрасителя от 10 до 60 масс. представлена на рис. 4.8(б).

Как видно из рис. 4.8(б), оптимальная концентрация азокрасителя в синтезированном азополимере poly(PEPC-co-DO) составляет около 30% по массе, т.е. 1:3,5 к массе полимерной матрицы PEPC. Дальнейшее увеличение концентрации до 60 масс.% приводит

к уменьшению ДЭ, что связано с рассеянием в пленке, что также наблюдается в спектрах пропускания на рис. 4.5.

Влияние толщины пленки на максимальное значение ДЭ было исследовано в работе [183]. На рис. 4.9 показана кинетика роста ДЭ в процессе записи на поли(ПЭПК-со-ДО) пленках различной толщины (концентрация азокрасителя 30 мас.%) с использованиемконфигурации P:P.

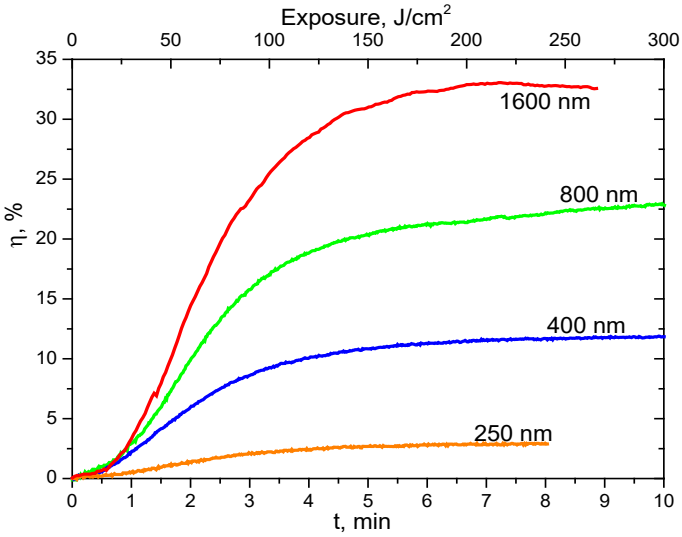


Рис. 4.9. Зависимость ДЭ в режиме пропускания от времени записи и экспозиции при конфигурации P:P в пленке поли(PEPC-co-DO) с толщиной от 250 до 1600 нм [183].

Как видно из рис. 4.9, существует оптимальная толщина пленки, которая дает наибольшее значение ДЭ η=33%, что близко к теоретическому пределу максимальной ДЭ для тонких синусоидальных фазовых решеток, равному 33,8% [159].

ДЭ в данной схеме считывания может быть результатом как анизотропной решетки, сформированной в объеме слоя, так и решетки поверхностного рельефа, индуцированной на поверхности пленки. ДР создаются путем двухлучевой интерференции, что приводит к синусоидальному профилю интенсивности/фазы в пленке, что приводит к периодической модуляции показателя преломления, а также к периодической модуляции толщины пленки. Величина фазовой модуляции для такого типа решеток может быть записана как

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda\, cos\alpha} \cdot (h \cdot (n-1) + d \cdot \Delta n) \qquad (4.1),$$

где λ - длина волны считывающего луча, h - амплитуда модуляции поверхности, n - показатель преломления азополимера, d - толщина пленки, Δn - максимальное изменение показателя преломления, α - угол дифракции для считывающего луча. Используя

нормальное падение считывающего луча, ДЭ первого порядка тонкой синусоидальной ДР имеет вид [159],

$$\eta = J_1^2\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right) \qquad (4.2)$$

где J_1 функция Бесселя первого рода, $\Delta\varphi$ представляет собой амплитуду фазовой задержки в решетке от пика до пика. Согласно уравнению (2), наибольшая возможная ДЭ в одном из порядков дифракции +1 и -1 имеет максимальное значение J_1^2 и равно 33,8%.

В соответствии с уравнениями (4.1 и 4.2), ДЭ можно переписать, используя $\Delta\varphi$:

$$\eta = J_1^2\left(\frac{2\pi}{\lambda\, cos\alpha}\cdot(h\cdot(n-1)+d\cdot\Delta n)\right) \quad (4.3)$$

Хорошо известно, что цис-молекулы не стабильны при комнатной температуре, а цис-транс-изомеризация происходит очень быстро [196]. В нашем эксперименте регистрирующие решетки были стабильны и измеренное значение ДЭ после формирования решетки было практически постоянным в течение длительного хранения (не менее одного месяца) при комнатной температуре. Облучение решетки светом линейной поляризации приводит к незначительному изменению ДЭ. Можно предположить, что основной вклад в увеличение ДЭ вносит поверхностный рельеф решетки.

Рассмотрим зависимость ДЭ только от модуляции рельефа поверхности. Таким образом, уравнение (4.3) можно трансформировать в формулу

$$\eta = J_1^2\left(\frac{2\pi}{\lambda\, cos\alpha}\cdot\big(h\cdot(n-1)\big)\right) \qquad (4.4),$$

где h - амплитуда модуляции поверхности, n - показатель преломления азополимера.

На рис. 4.10 представлена кинетика экспериментально измеренной ДЭ первого порядка для пленки поли(PEPC-co-DO) и смоделированная кинетика первого порядка ДЭ, рассчитанная согласно уравнению (4.4).

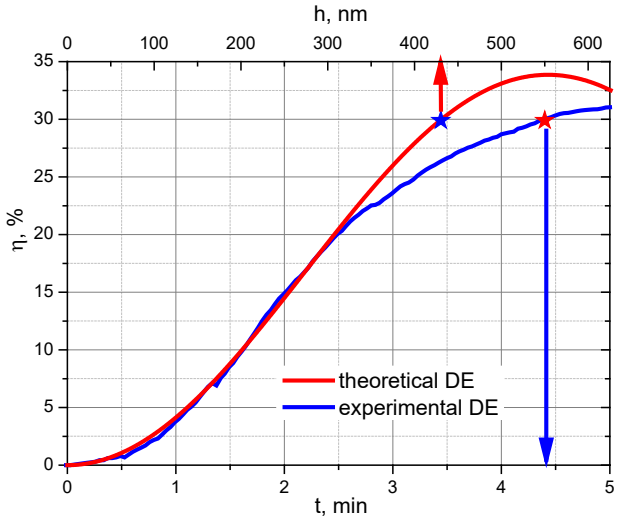
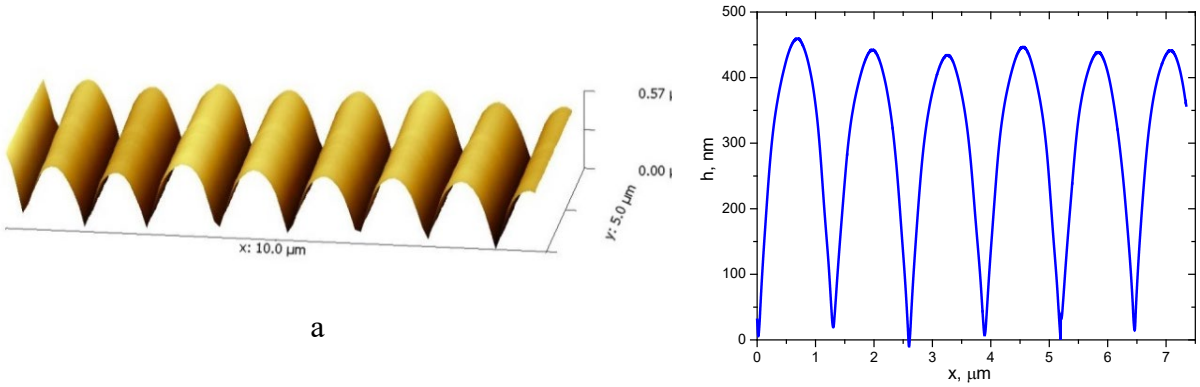


Рис. 4.10. Кинетика экспериментально измеренной ДЭ первого порядка (синяя кривая) и смоделированная кинетика первого порядка ДЭ, рассчитанная согласно уравнению (4.4) (синяя кривая) [183]

Совпадение экспериментальных и теоретических кривых на первой части кривых является доказательством того, что запись на рельефной решетке происходит в линейном режиме, а после того, как глубина рельефа решетки достигает 300 нм, фотоотклик материала становится нелинейным.

Можно оценить глубину поверхностного рельефа решетки h из уравнения (4.4), используя ДЭ первого порядка. Как показано на рис. 4.10 (красная кривая, синяя звезда), значение ДЭ η= 30% соответствует глубине рельефа $h=430$ нм. Для подтверждения этой оценки решетка была записана P:P поляризацией до достижения 30% ДЭ первого порядка (рис. 4.10 (синяя кривая, красная звезда) и поверхность полученной решетки была исследована с помощью АСМ.

Анализ АСМ показал формирование упорядоченного рельефа с глубиной профиля около 440 нм (рис. 4.11). Возможной причиной несинусоидального профиля решетки является нелинейный отклик полимера на интенсивность излучения.



a b

Рис. 4.11. АСМ изображение (a) и поперечное сечение (b) поверхностной рельефной решетки, записанной на пленке поли(PEPC-co-DO) (толщина 1600 нм, содержание азокрасителя 30 массовых %) в конфигурации поляризации P:P до значения ДЭ 30%, измеренной при 650 нм [183].

Хорошее совпадение экспериментального и теоретического значения амплитуды поверхностной модуляции означает, что ДЭ анализ записанных решеток в исследуемом азополимере поли(PEPC-co-DO) можно проводить, предполагая, что ДЭ определяется в основном поверхностным рельефом, с небольшим влиянием скалярных решеток показателя преломления.

В совместных работах [184,185] на базе пленок синтезированного азополимера поли(PEPC-co-DO) показаны результаты формирования одиночных микроструктур, где особенности анизотропного формирования объясняется поляризационными эффектами [197-201].

4.3 Формирование дифракционных структур, сформированных в многослойных наноструктурах As_2S_3-Se.

В работах [202-206] исследовались различные комбинации многослойных структур в качестве регистрирующей среды, где в качестве ХС были использованы составы: As_2S_3, As_2S_3:Mn, As_2S_3:Yb, $Ge_5As_{37}S_{58}$. Так, в работе [141,168] была исследована зависимость формирования ДР на многослойных наноструктурах As_2S_3-Se от поляризационной конфигурации записывающих лучей. Запись ДР проводилась на длине волны 532 нм (твердотельный лазер с диодной накачкой DPSS мощностью 100 мВт CNILaser MSL-FN-532-100mW) в сходящихся пучках по схеме, показанной на рис. 3.2. Состояния поляризации

двух записывающих пучков одинаковой интенсивности 100 мВт/см^2 контролировались полу- или четвертьволновыми пластинами. Период решетки Λ, составлял 1,0 мкм. ДЭ решетки η в режиме пропускания контролировалась в реальном времени путем измерения интенсивности лазерного диода при λ= 650 нм (мощность 5 мВт) в первом и нулевом дифракционных порядках. ДР были зарегистрированы на МНС As_2S_3-Se толщиной 2500 нм в пяти различных конфигурациях поляризации: S:S, P:P, S:P, ±45°, LCP:RCP. Зависимость ДЭ от экспозиции для всех исследованных конфигураций поляризации показана на рис. 4.12. Для всех конфигураций поляризации, кроме S:P, ДЭ в зависимости от экспозиции увеличивалась и достигала стационарного значения. Для конфигурации S:P ДЭ оставалась равной нулю.

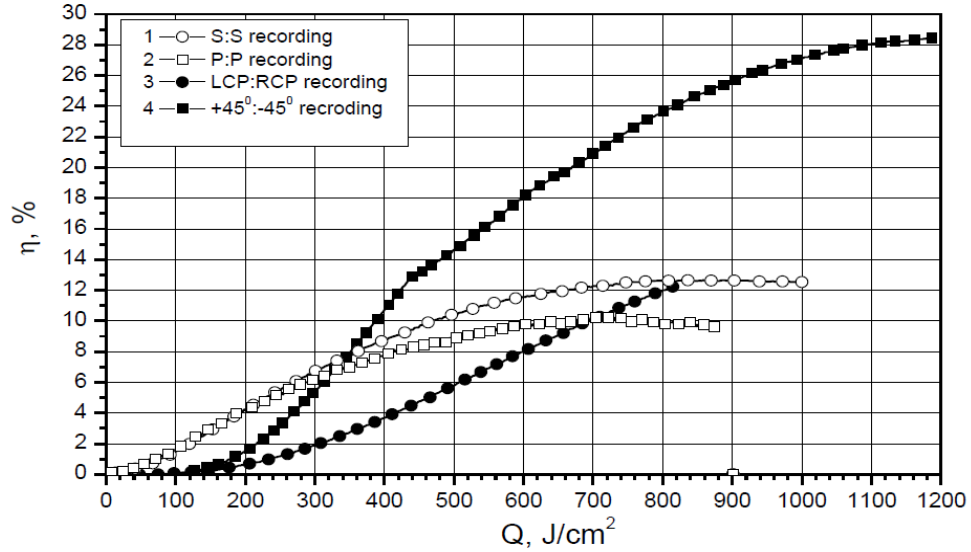
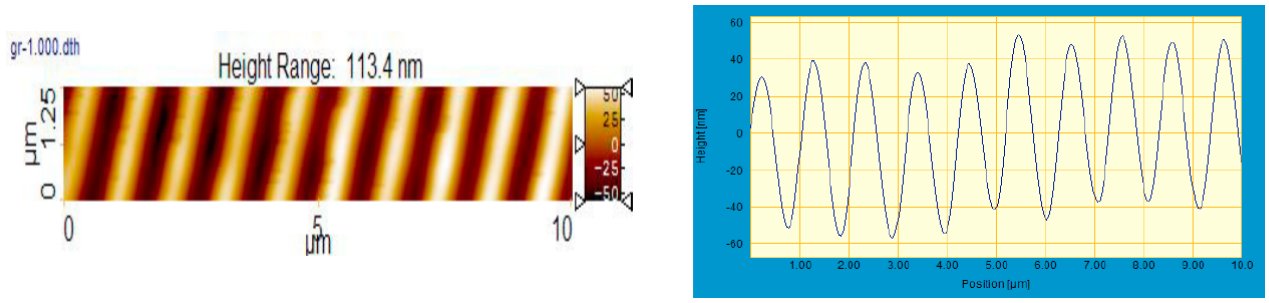


Рис. 4.12. Зависимость ДЭ решеток, записанных на МНС As_2S_3-Se, от экспозиции для всех исследованных конфигураций поляризации [168].

Две линейные поляризационные конфигурации S:S и P:P приводят к формированию амплитудной интерференционной картины, и такая скалярная запись приводит к схожей кинетике ДЭ, достигающей максимального значения около 10-12%. Исследование профиля поверхности записанной решетки с помощью АСМ показало наличие синусоидального рельефа, глубиной около 100 нм (рис. 4.13). Данная глубина определяет значение ДЭ, равное 10%. При этом модуляция толщины структуры составляет около 4% к исходной толщине структуры, что соответствует данным, полученным в работах других авторов [31,207]. Это еще раз доказывает скалярный характер взаимодействия данной поляризационной конфигурации с материалом.



а б

Рис. 4.13. Топография поверхности (а) и профиль (б) дифракционной решетки, записанной на МНС As_2S_3-Se при поляризационной конфигурации записывающих лучей S:S [168].

Из рис. 4.12 видно, что не только максимальная ДЭ η, но и кинетика процесса записи решетки зависит от состояния поляризации записывающих пучков. Для S:S и P:P поляризаций процесс записи начинается сразу после начало облучения и при экспозиции 700 Дж/см^2 ДЭ достигает насыщения. Наибольшее значение ДЭ (до 30%) достигается при ±45° поляризационной конфигурации, что определяется наибольшей модуляцией поверхностного рельефа.

Также в работе [168] было проведено сравнение формирования поверхностного рельефа решеток на МНС As_2S_3-Se и многослойной структуре As_2S_3, полученной в том же технологическом цикле напыления. На рис. 4.14 приведена зависимость ДЭ решеток, записанных на As_2S_3 от экспозиции для тех же конфигураций поляризации.

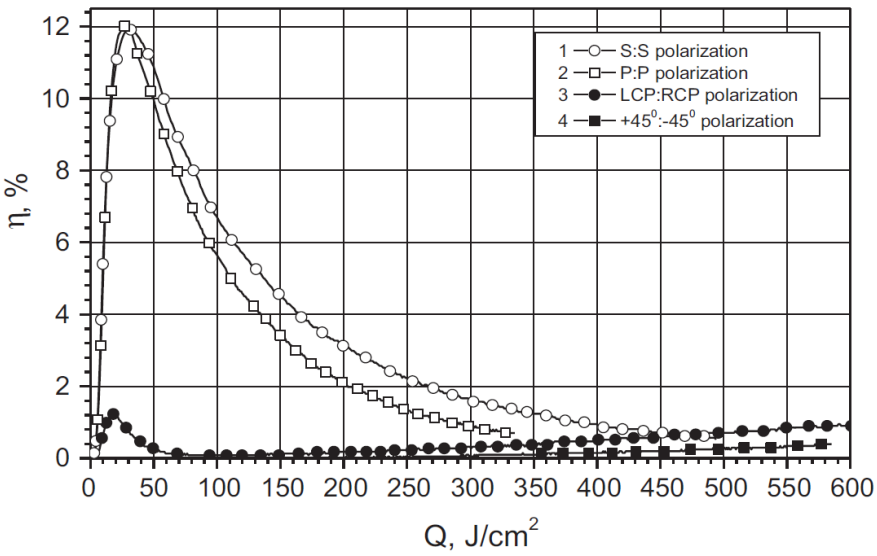
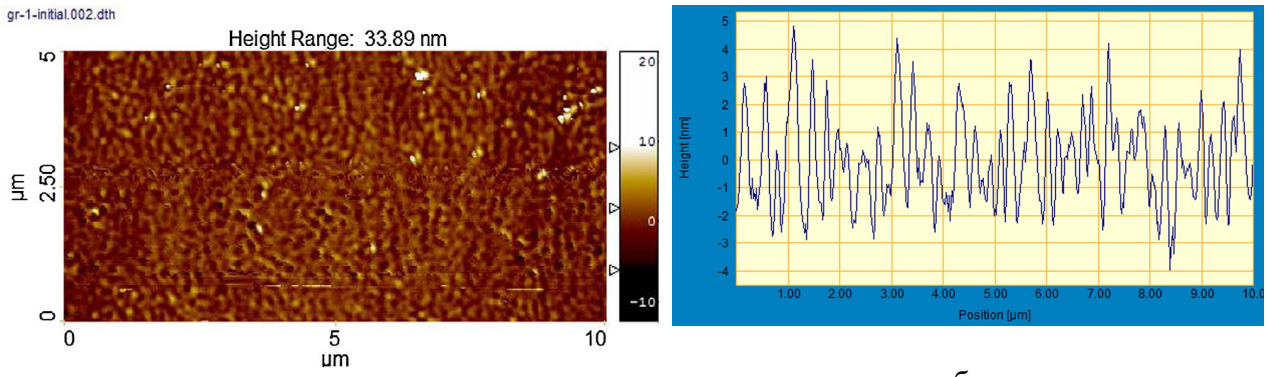


Рис. 4.14. Зависимость ДЭ, решеток записанных на слое As_2S_3, от экспозиции для всех исследованных конфигураций поляризации [168].

Для среды As_2S_3 наблюдается обратная картина, амплитудные поляризационные конфигурации S:S и P:P приводят к более высоким значениям ДЭ (до 12%), в то время как для ±45° и LCP:RCP поляризаций ДЭ не достигает и 2%. При этом скорость достижения максимума ДЭ намного выше для слоев As_2S_3, что требует меньшей экспозиции. Как показано в работе [138] ДЭ решеток, записанных на слоях As_2S_3 определяется модуляцией показателя преломления, сопровождающее фотоструктурные превращения. Для МНС ДЭ определяется формированием поверхностного рельефа вследствие фотоиндуцированного массопереноса, что требует намного большей энергии, и соответственно экспозиции.

Запись решеток на МНС As_2S_3-Se обеспечивает высокое оптическое качество получаемого рельефа. Шероховатость, наблюдаемая на поверхности МНС (рис. 4.15), с глубиной рельефа до 10 нм, после записи становится меньше. Кроме того, увеличивается отношение сигнал/шум в первом дифракционном максимуме, что подтверждает высокие оптические свойства полученных решеток.



а б

Рис. 4.15. Топография поверхности (а) и профиль (б) поверхности МНС As_2S_3-Se до облучения [168].

В работах [177,189] в МНС As_2S_3:Mn-Se (с концентрацией марганца 2 масс.% от массы As_2S_3) впервые показана возможность прямого формирования магнитного рельефа одновременно с формированием рельефа поверхности с помощью поляризационной голографической записи. Конкуренция между индуцированным напряжением потоком атомов (в направлении облученных областей пленки) и диффузионным потоком, вызванным увеличением объемной энергии из-за разрыва связей (и направленным от облученных к необлученным областям), может привести к положительному или отрицательному массопереносу в облученной области [208,209].

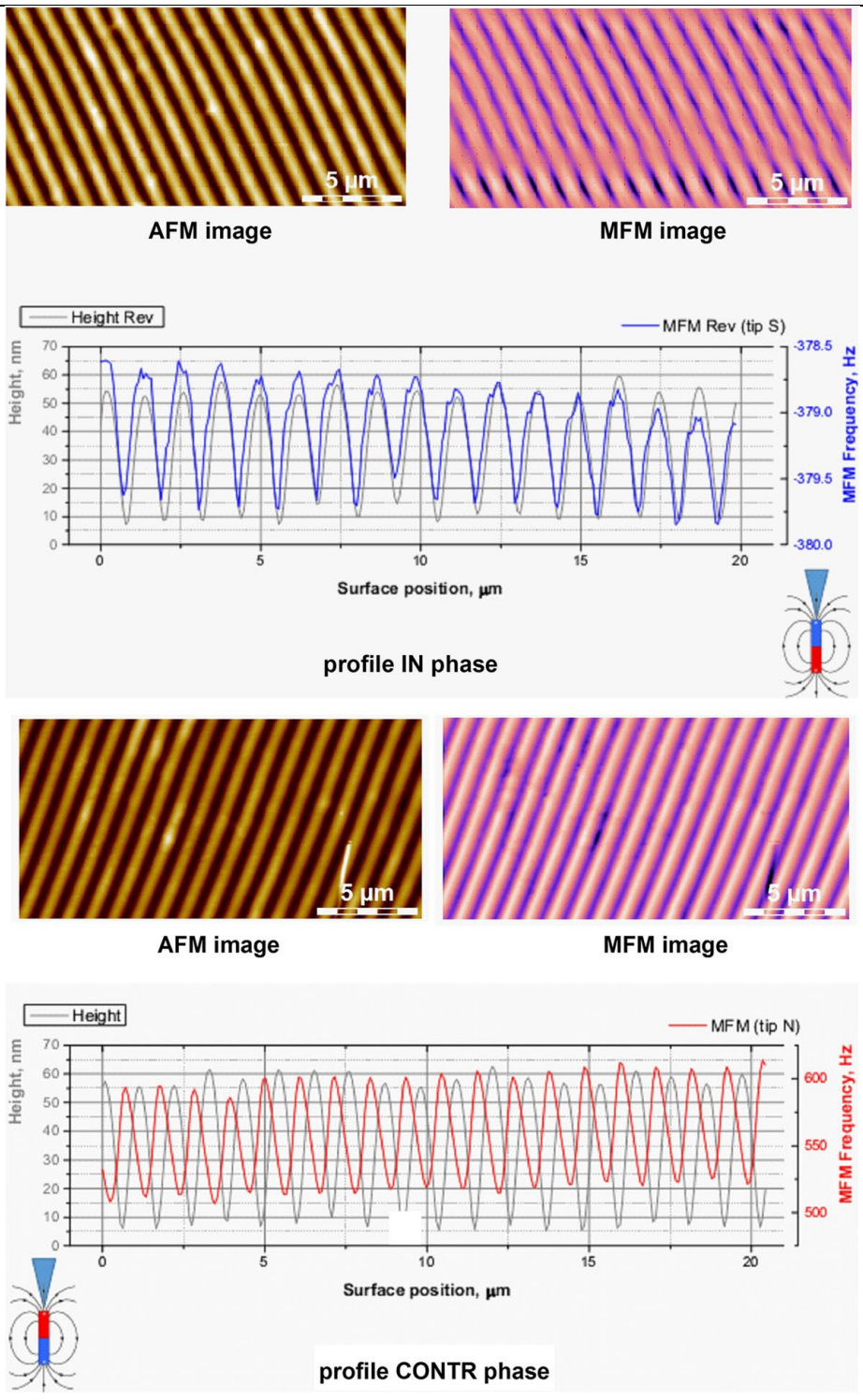


Рис. 4.16. АСМ изображение топографии поверхности и МСМ изображение магнитного рельефа записанной решетки для различных направлений намагничивания МСМ наконечника, а также извлеченные профили поверхностного и магнитного рельефов [177].

Магнитный рельеф структуры исследовали методом магнитной силовой микроскопии (МСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа NanoScope IIIa Dimension 3000 с использованием двухсканового метода. Одновременно с магнитным рельефом исследовали и топографический рельеф в том же цикле измерений. АСМ и МСМ результаты измерений решетки с периодом 1,1 мкм, записанной на МНС As_2S_3:Mn-Se, показаны на рис. 4.16.

Как видно, МСМ-изображения показывают, что распределение и величина магнитного поля коррелирует с поверхностным рельефом записанной решетки (синфазно или противофазно, в зависимости от направления намагниченности наконечника). Показанная возможность прямого формирования магнитного рельефа в процессе голографической записи на многослойных структурах может быть использована для создания дифракционных элементов с уникальными свойствами, в том числе для применения в области магнитной памяти.

4.4 Реверсивная голографическая запись дифракционных структур, сформированных в многослойных наноструктурах As_2S_3-Se.

Реверсивностью фото-стимулированных изменений свойств считается возможность среды восстанавливаться в начальное состояние, т.е. состояние до облучения, при температуре ниже температуры стеклования. Исследование реверсивности регистрирующих свойств типичного ХС As_2S_3 показало, что скалярные эффекты, т.е. наблюдаемые фото-потемнение, фото-рефракция и фото-расширение слоя под действием облучения может быть восстановлено только с помощью отжига [210-212], т.е. эти эффекты являются постоянными. При этом поляризационные эффекты фото-наведенной анизотропии (двулучепреломления и дихроизма) являются реверсивными [212,213].

В настоящей работе была исследована реверсивность прямого формирования рельефных ДР в МНС As_2S_3-Se и в As_2S_3 с помощью поляризационной голографической записи [214]. Процесс напыления МНС описан в Гл.2 [215,177]. Толщина слоя As_2S_3 составила 1.0 мкм, Se 0.7 мкм и соответственно МНС As_2S_3-Se 1.7 мкм. Общее количество чередующихся слоев МНС было 220, что соответствует толщине каждого нанослоя As_2S_3 d_1=9 нм и нанослоя Se d_2=6 нм. Запись ДР проводили по схеме, показанной на рис. 3.2. Освещенность (Е) в месте падения лучей равной интенсивности составила 4.3 Вт/см^2 при диаметре пятна засветки около 1 мм. Интерферирующие лучи имели линейную

поляризацию, перпендикулярную плоскости падения лучей и параллельную линиям записываемой интерференционной картины (конфигурация S:S). В данной работе были использованыполяризационные конфигурации S:S (параллельные линейные поляризации) и RCP:LCP (ортогональные право- и левовращающие круговые поляризации).

Кинетику изменения ДЭ в проходящем свете при ортогональном падении излучения красного лазерного диода (λ=650 нм, E=30 мВт/см^2) осуществляли в режиме реального времени в процессе записи ДР. ДЭ η рассчитывалась по формуле $\eta = \frac{I_1}{2I_1+I_0} \cdot 100\%$. После формирования ДР поверхностный рельеф измеряли с помощью АСМ Dimension 3100 (Veeco Digital Instruments, Bruker).

Интерференционная картина в зависимости от поляризационной конфигурации лучей может быть промодулирована по амплитуде (в случае параллельных линейных S:S и P:P поляризаций), и по фазе, без амплитудной модуляции (в случае ортогональных линейных S:P поляризаций). Возможна модуляция совместно и по амплитуде и по фазе (в случае ортогональных линейных ±45° либо циркулярных LCP:RCP поляризаций). В этом случае интерференционная картина представляет собой периодическое изменение состояния поляризации, при этом сохраняется и модуляция интенсивности (для длины волны λ=532 нм контраст интерференционных полос с периодом 1 мкм равен 7%). Учитывая, что наибольшая эффективность формирования поверхностного рельефа в МНС As_2S_3-Se характерна для ±45° и LCP:RCP поляризационной записи [168], можно предположить что в процессе формирования рельефа играет роль как модуляция фазы, так и модуляция интенсивности. Для исключения влияния скалярных фото-стимулированных превращений в процессе поляризационной записи, слои МНС As_2S_3-Se и As_2S_3 (толщинами 1.7 мкм и 1.0 мкм соответственно) были предварительно облучены зеленым лазером (λ=532 нм, E=4.3 Вт/см^2) до насыщения. Спектры пропускания слоев до и после облучения представлены на рис. 4.17. Там же показаны положения длин волн, используемых для записи ДР: λ=532 нм и для измерения ДЭ записанных ДР: λ=650 нм.

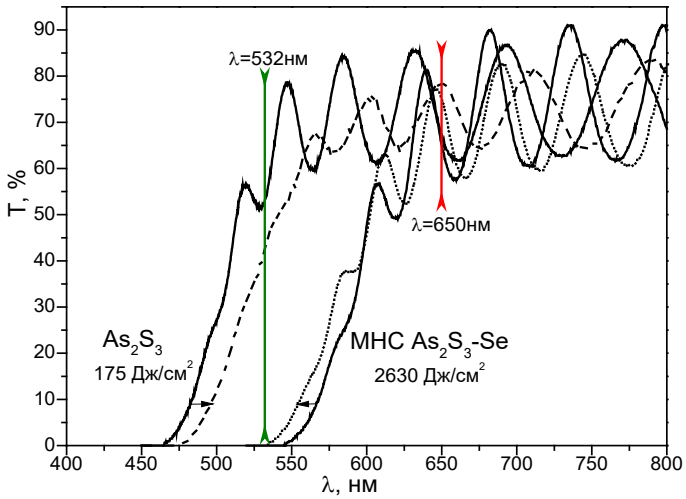


Рис. 4.17. Спектры пропускания слоев МНС As_2S_3-Se и As_2S_3. Зеленой линией показано положение длины волны записи 532 нм, а красной линией - длины волны измерения ДЭ 650 нм [214].

Как видно из рис. 4.17 для As_2S_3 в результате облучения наблюдается сдвиг края поглощения в длинноволновую область, т.н. эффект фото-потемнения. Насыщение этого эффекта, когда сдвиг края поглощения больше не меняется, происходит за экспозицию 175 Дж/см^2. Совершенно противоположная картина наблюдается для МНС As_2S_3-Se, в которой под действием света происходит фото-просветления. В этом случае насыщение достигается за гораздо более продолжительную экспозицию 2630 Дж/см^2. Эффект фото-просветления в МНС As_2S_3-Se наблюдался Кикинеши в работе [207,208]. Там авторы предположили и подтвердили фото-стимулированную интердиффузию молекул составляющих нанослоев с образованием твердого соединения As-S-Se.

Оптические константы слоев, а также оптическая ширина запрещенной зоны, вычисленные из спектров пропускания, показаны в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Оптические константы МНС As_2S_3-Se и слоев As_2S_3 (показатель преломления n и показатель поглощения α для длин волн 532 нм и 650 нм), оптическая ширина запрещенной зоны и ее изменение после облучения длиной волны 532 нм.

Состав слоя	λ=532 нм		λ=650 нм		Eg_{opt}, эВ	ΔEg_{opt}, эВ
	n	α ,см$^{-1}$	n	α, см$^{-1}$		
МНС As_2S_3-Se	---	$2.7*10^4$	2.45±0.01	$1.0*10^2$	2.00±0.01	+0.06
As_2S_3	2.47±0.01	$2.3*10^3$	2.35±0.01	$0.5*10^2$	2.40±0.01	-0.06

Как видно из таблицы 4.1, длина волны записи находится в области сильного поглощения как для МНС As_2S_3-Se, так и для As_2S_3 слоя, а длина волны измерения ДЭ 650 нм находится в области слабого поглощения. Малая мощность считывающего излучения (до 5 мВт) и измерение в темноте минимизировало другие фото-стимулированные эффекты. Изменения оптической ширины запрещенной зоны ΔE_{gopt} под действием актиничной засветки (λ=532 нм, E=4.3 Вт/см^2) равны по величине для МНС As_2S_3-Se и As_2S_3 слоя (ΔE_{gopt}=0.06 эВ), но различны по знаку и времени экспозиции. 15-ти кратное превышение экспозиции до достижения насыщения фото-просветления в МНС As_2S_3-Se свидетельствует о различном механизме стимулированных изменений, происходящих в МНС по сравнению с As_2S_3 слоем.

Для оценки влияния предварительной засветки на запись ДР была исследована кинетика изменения ДЭ в МНС As_2S_3-Se при записи в LCP:RCP поляризации. На рис. 4.18 показана эволюция ДЭ для необлученного образца (кривая 1), и предварительно облученных образцов в течение 15 мин (4000 Дж/см^2) и 30 мин (8000 Дж/см^2) (кривые 2 и 3 соответственно). Как видно, предварительное облучение до насыщения фото-стимулированного просветления не влияет на величину максимально-достижимой ДЭ η=35%, но время экспозиции до достижения максимума увеличивается с 8.5 минут (2190 Дж/см^2) до 10.5 (2700 Дж/см^2) и 11 минут (2830 Дж/см^2) соответственно.

Таким образом можно заключить, что в процессе поляризационной записи ДР влияние скалярных фото-стимулированных превращений (фото-просветления сопровождающегося интердиффузией атомов нанослоев) незначительно и основную роль играет модуляция поляризации в интерференционной картине.

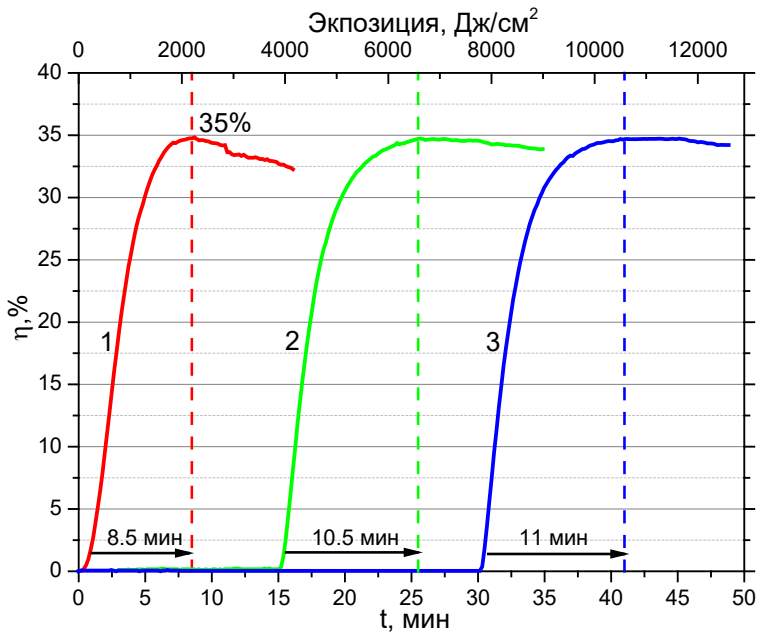
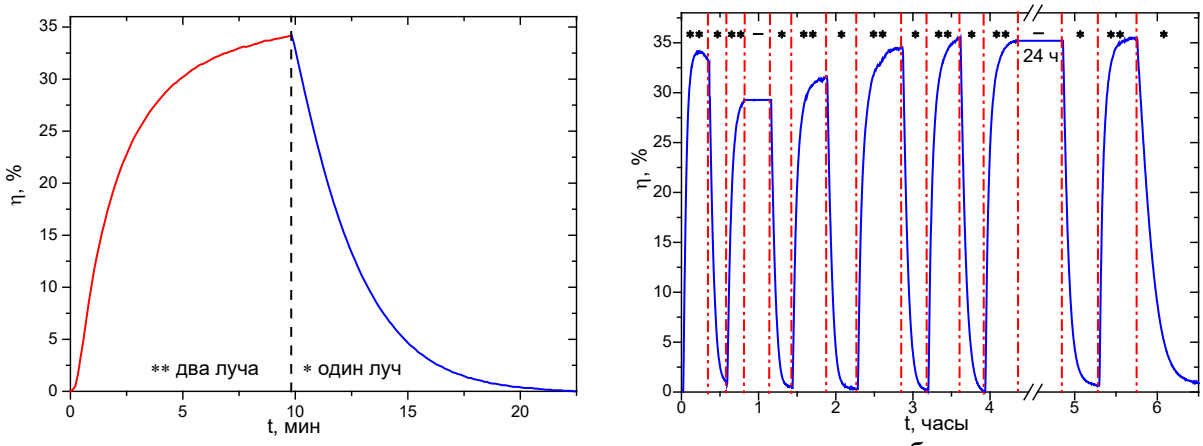


Рис. 4.18. Кинетика изменения ДЭ в МНС As_2S_3-Se при голографической записи в LCP:RCP поляризации. 1 – необлученный образец, 2 и 3 – предварительно облученные образцы в течение 15 минут (4000 Дж/см^2) и 30 минут (8000 Дж/см^2) [214]

Для исследования влияния однородной засветки на сформированную ДР один из интерферирующих лучей перекрывался прерывателем луча (схема записи на рис. 3.2) после достижения максимального значения ДЭ. На рис. 4.19(а) показана кинетика изменения ДЭ при экспозиции МНС As_2S_3-Se двумя лучами LCP:RCP поляризации до достижения максимума (на рис. 4 участок ** два луча), и дальнейшей экспозицией только одним лучом (участок * один луч) после перекрытия второго луча.

Как видно из рис. 4.19(а) экспозиция одним лучом приводит к полному стиранию (до достижения ДЭ равной 0%) записанной до максимума ДР. Время стирания примерно равно времени записи и составляет около 10 минут, но при этом экспозиция сокращена вдвое в виду того, что интенсивность одного пучка вдвое меньше суммарной интенсивности двух пучков $I_1=I_2=2.15$ Вт/см^2. Т.о. экспозиция для полного стирания решетки составляет около 1300 Дж/см^2 против значения экспозиции 2600 Дж/см^2, необходимой для записи ДР до максимума.



а б

Рис. 4.19. Кинетика изменения ДЭ при экспозиции МНС As_2S_3-Se двумя лучами LCP:RCP поляризации: (а) - до достижения максимума (участок ** два луча), и дальнейшей экспозицией только одним лучом (участок * один луч), (б) - при циклической записи и стирании ДР (7 циклов). Участки, обозначенные **, соответствуют записи ДР при экспонировании двумя лучами, * соответствует стиранию ДР при экспонировании одним лучом, и «–» соответствует хранению ДР при перекрытии обоих лучей прерывателем [214].

Далее был проведен эксперимент по исследованию возможности реверсивной голографической записи ДР на МНС As_2S_3-Se. Для этого прерыватель луча вновь был открыт и участок с предварительно записанной до максимума ДР и стертой до нуля одним лучом (согласно рис. 4.19(а)) вновь был проэкспонирован двумя лучами.

При достижении максимального значения ДЭ один из лучей был вновь перекрыт, и экспозиция осуществлялась только одним лучом. На рис. 4.19(б) показана кинетика изменения ДЭ при циклической записи и стирании ДР (7 циклов). Следует отметить, что ДЭ решеток при перекрытии двух лучей и хранении в темноте является постоянной величиной и не изменяется при комнатной температуре. Измерение ДЭ решетки, записанной до максимума 35%, и оставленной в темноте на сутки (24 часа) при комнатной температуре показало постоянную величину.

Таким образом, было показано, что на МНС As_2S_3-Se возможна реверсивная голографическая запись при ортогональной циркулярной поляризации LCP:RCP. При проведенных 10 циклах записи-стирания (здесь не показано) кинетика роста ДЭ и ее

максимальная величина не изменились. Полное стирание решетки возможно одним лучом с линейной вертикальной S поляризацией.

Голографическая запись на предварительно-облученных до насыщения образцах, а также реверсивный характер записи свидетельствует о том, что в процессе формирования решетки в ортогональной циркулярной поляризации LCP:RCP ни процессы фото-структурных превращений, ни фото-стимулированная интердиффузия слоев не участвуют. Можно предположить, что формирование ДР обусловлено фото-стимулированным массопереносом, приводящим к формированию рельефного типа решетки.

Исследование поверхностного рельефа МНС As_2S_3-Se после многократной голографической записи проводили на АСМ Dimension 3100 в полуконтактном режиме. Топография поверхности ДР с ДЭ=33% после 7 циклов записи-стирания, а также профиль решетки, показаны на рис. 4.20.

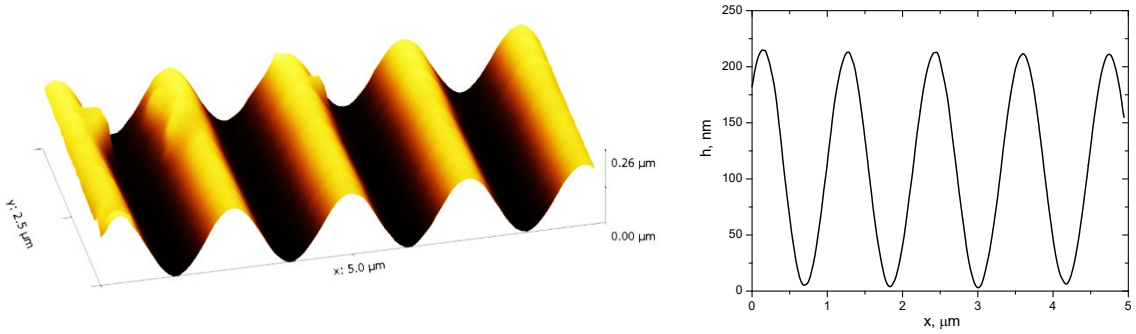


Рис. 4.20. Изображение поверхностного рельефа и профиль ДР с ДЭ η=33%, полученной после 7 циклов записи-стирания на МНС As_2S_3-Se [214].

Как видно из рис. 4.20, ДР, записанная на МНС As_2S_3-Se, представляет собой рельефную структуру с синусоидальным профилем и глубиной рельефа порядка 210 нм. Столь значительная глубина модуляции рельефа h=210 нм (~ 12% от толщины слоя) и показатель преломления МНС As_2S_3-Se, равный n=2.55 (λ=650 нм), определяет полученное значение ДЭ. ДЭ тонких фазовых синусоидальных решеток определяется из соотношения:

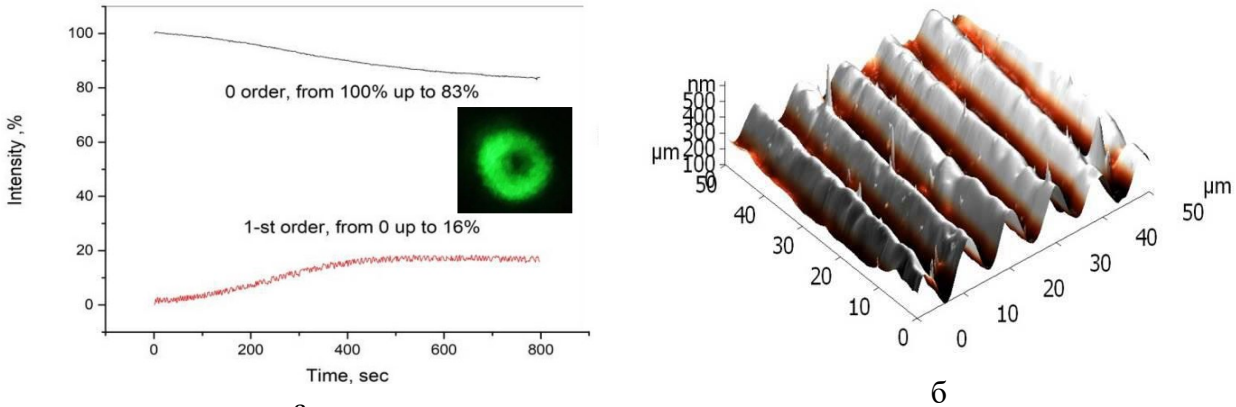
$\eta = J_1^2\left(\frac{2\pi}{\lambda}\cdot\left(h\cdot(n-1)\right)\right)$, где J_1 – функция Бесселя первого рода, λ - длина волны измерения ДЭ, h – глубина модуляции рельефа, n – показатель преломления среды решетки. Подставляя известные данные, можно легко показать, что теоретическое значение ДЭ для решетки глубиной 210 нм, записанной на МНС As_2S_3-Se, составляет порядка 31.5%, что хорошо согласуется с экспериментально измеренным значением. Из этого можно

заключить, что основным фактором, определяющим значение ДЭ записанных решеток, является модуляция рельефа.

4.5 Формирование топологических дифракционных элементов и синтезированных голограмм в тонких пленках азополимеров и многослойных структур халькогенидных стекол.

В работах [216-219] описана технология записи и формирования рельефных топологических дифракционных элементов, формирующих сингулярные световые пучки (оптические вихри) с различными топологическими зарядами, на основе тонких голограмм, записанных в слоях карбазол-содержащего азополимера ПЭПК-ДО3. Для записи рельефных решеток в пленке исследуемого азополимера применили двухлучевую схему записи, показанную на рис. 3.4. В предметном пучке помещался фазовый элемент, преобразующий гауссов пучок в оптический вихрь с топологическим зарядом l. Мощность опорного и предметного пучков составляла 50 мВт и 30 мВт, соответственно. Состояние поляризации записывающих пучков было P:P. Угол схождения составлял $\theta = 5{,}5°$, что обеспечивало условия записи тонкой фазовой голограммы с периодом $\Lambda = 6$ мкм, толщина пленки азополимера составляла d= 600 нм. Для контроля ДЭ формируемой решетки использовалось излучение полупроводникового лазера на длине волны 532 нм. На рис. 4.21 (а) представлена кинетика изменения ДЭ нулевого и первого порядков дифракции со временем экспонирования решетки и картина дифракции на решетке при восстановлении считывающим лазером. Максимальная ДЭ записанной рельефной голограммы в первом порядке составила 16% при времени экспонирования t = 8 мин. Исследование записанной решетки с помощью АСМ показало наличие периодического рельефа глубиной до 400 нм. Топография поверхностного рельефа показана на рис. 4.21 (б).

Анализ топологического заряда дифрагированных пучков был проведен с использованием интерферометра Маха-Цендера, реализующего интерференцию сингулярного светового пучка с плоской волной.



а б

Рис. 4.21 (а) Кинетика изменения ДЭ нулевого, первого и второго порядков дифракции со временем экспонирования решетки с картиной дифракции; (б) Топография поверхностного рельефа [216,217]

Дифракционная картина и картины интерференции пучков различных порядков дифракции (0,+1,+2) представлены на рис. 4.22. Видно, что нулевой порядок дифракции сохраняет топологию опорного пучка (топологический заряд l=0). В первом порядке дифракции формируется вихрь с топологическим зарядом l=1, во втором порядке дифракции наблюдается вихревой пучок с зарядом l=2.

Таким образом, было показано создание топологического рельефного дифракционного элемента (решетки с вилочкой) на основе синтезированного азополимера для фазового преобразования Гауссового светового пучка в пучок с фазовой сингулярностью (оптический вихрь). Показано, что величина топологического заряда дифрагированных пучков кратна порядку дифракции.

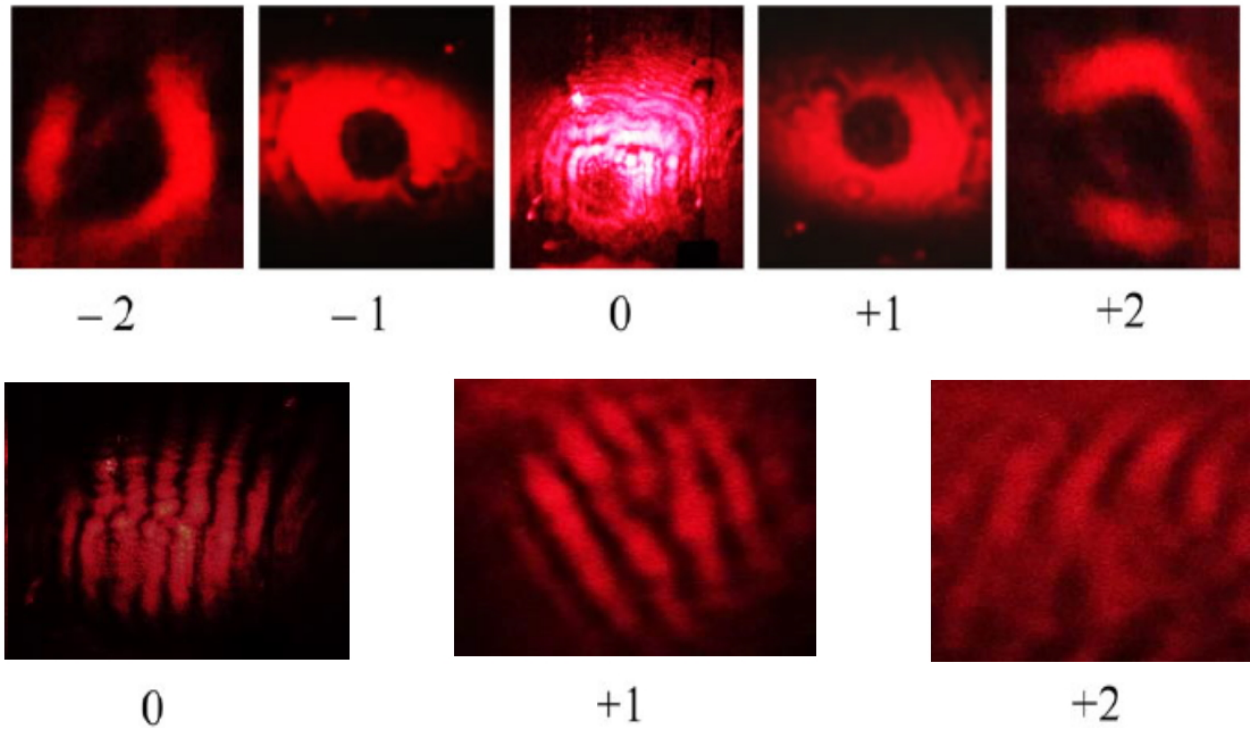


Рис. 4.22. Фотографии сечений световых пучков в -2 - +2 порядках дифракции (верхний ряд) и результаты интерференционного сложения 0, +1 и +2 порядков с плоской волной [216,217].

В работе [218] в качестве азополимера использовался сополимер карбазол-содержащий ПЭПК с азокрасителем Solvent Yellow 3 (4'-амино-2,3'-диметилазобензол). По аналогичной схеме записи (рис. 3.4) с применением DPSS лазера с длиной волны 473 нм (100 мВт) была записана ДР, где в качестве объекта выступил фазовый вихревой элемент с зарядом l=1 (WPV10L, Thorlabs). Угол схождения записывающих пучков составлял θ=3.6°, что обеспечивало условия записи тонкой фазовой голограммы с периодом Λ= 7.3 мкм. На рис. 4.23 показана дифракционная картина, восстановленная от записанного ДОЭ, где в дифракционных порядках наблюдаются фазовые сингулярности проявляющиеся в виде бублика. Величина ДЭ первого порядка, измеренная с помощью низкоинтенсивного лазерного пучка с длиной волны λ = 473 нм, составила 24 % за 12 минут облучения.

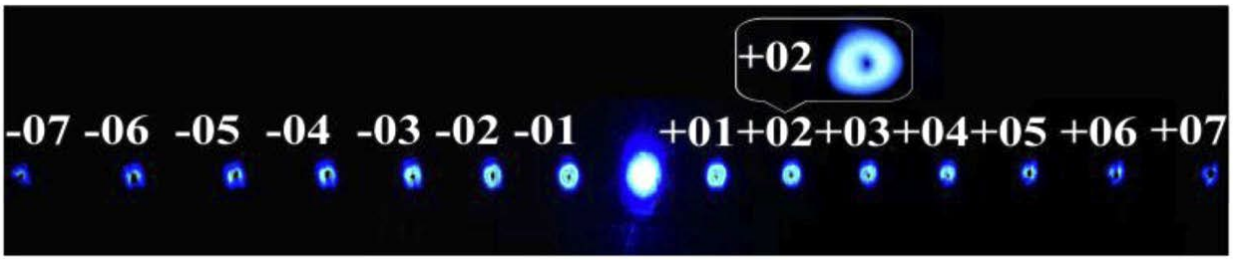
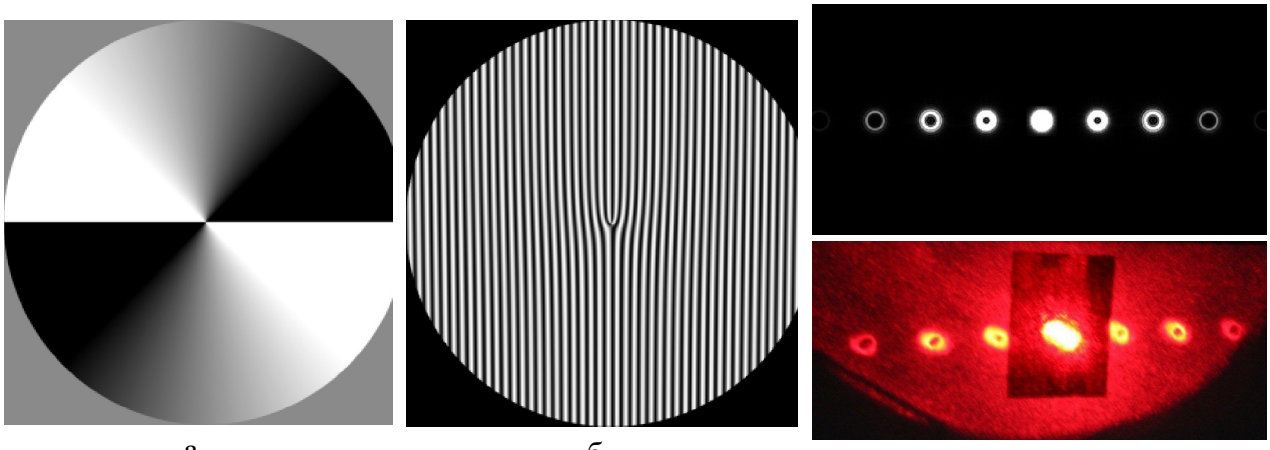


Рис. 4.23. Дифракционная картина записанного по двухлучевой схеме ДОЭ с наблюдаемыми 7 порядками дифракции [218]

В работе [219,220] был записан ДОЭ с помощью синтезированной цифровой голограммы (решетка с вилочкой), соответствующей оптическому вихрю с топологическим зарядом l=2. Для этого использовался пространственный модулятор света (LC2002, HOLOEYE), с помощью которого картина синтезированной голограммы проецировалась телескопической системой на поверхность азополимера (однолучевая схема записи). На рис. 4.24 представлены смоделированная фазовая картина оптического вихря с зарядом l=2 (рис. 4.24(а)), синтезированная голограмма этого вихря (рис. 4.24(б)) и смоделированная и реально-восстановленная дифракционная картина этой голограммы (рис. 4.24(в)).



а б в

Рис. 4.24. а - Смоделированная фазовая картина оптического вихря с зарядом l=2; б - синтезированная голограмма этого вихря; в - смоделированная и реально-восстановленная дифракционная картина этой голограммы [219].

Как видно, на дифракционной картине наблюдаются фазовые сингулярности, проявляющиеся в виде бубликов, расположенных в одну линию. Восстановление голограммы на зеленой длине волны показано на рис. 4.25. Максимум ДЭ, измеренный в первом дифракционном порядке составил 0,1% после 180 минут облучения.

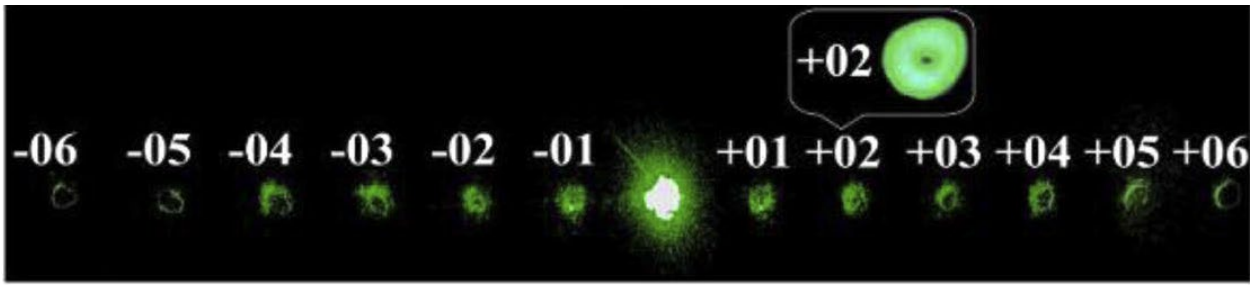


Рис. 4.25. Дифракционная картина записанного по однолучевой схеме оптического вихря с зарядом 2 [218]

Таким образом, в данных работах показаны как аналоговые, так и цифровые методы записи ДОЭ, формирующих сингулярные световые пучки (оптические вихри) с различными топологическими зарядами, на основе тонких голограмм, записанных в слоях азополимера.

В совместной работе [221] показано применение разработанной многослойной структуры As_2S_3-Se для записи составных наложенных решеток.

4.6 Выводы к главе 4.

1. Было показано, что новый синтезированный азополимер поли(PEPC-co-DO) может быть использован в качестве регистрирующей среды для прямого формирования поверхностного рельефа с высокой ДЭ. Голографические решетки с высокой ДЭ более 30% записаны в поли(PEPC-co-DO) азополимерных пленках методом поляризационной голографии. Определены оптимальная концентрация азокрасителя 30 мас. % и толщина пленки 1600 нм. Облучение азополимерных пленок одиночным пучком при 473 нм в полосе поглощения трансизомера с центром ~450 нм приводит к структурному переходу в цисизомер. Голографическая запись при различных конфигурациях поляризации показала, что P:P поляризация обеспечивает максимум ДЭ около 33%. Исследование полученных решеток показало, что величина ДЭ обусловлена в основном модуляцией рельефа поверхности, что подтверждается хорошим совпадением экспериментальных и теоретических значений ДЭ.

2. Была исследована реверсивность прямого формирования рельефных ДР в слоях МНС As_2S_3-Se с помощью поляризационной голографической записи. Показано, что засветка МНС As_2S_3-Se актиничным светом приводит к фото-просветлению, в отличие от слоя As_2S_3, и требует намного большей экспозиции (в 15 раз). При этом предварительное

облучение до насыщения фото-стимулированного просветления не влияет на величину максимально-достижимой ДЭ η=35%, но необходимая экспозиция до достижения максимума увеличивается с 2190 Дж/см^2 до 2830 Дж/см^2. Также показано, что экспозиция одним лучом приводит к стиранию записанной до максимума ДР, причем экспозиция, требуемая для стирания в два раза меньше экспозиции записи. Проведенные 10 циклов записи-стирания показали, что на МНС As_2S_3-Se возможна реверсивная голографическая запись при ортогональной круговой поляризации. Исследование полученных решеток на АСМ подтвердиливывод, что основным фактором, определяющим значение ДЭ записанных решеток, является модуляция рельефа, которая составляет до 12% от толщины слоя.

3. Показаны как аналоговые, так и цифровые методы записи ДОЭ, формирующих сингулярные световые пучки (оптические вихри) с различными топологическими зарядами, на основе тонких голограмм, записанных в слоях разработанного азополимера.

4. Была продемонстрирована голографическая запись рельефных наложенных ДРток на МНС As_2S_3-Se. ДР различных конфигураций позволяют генерировать желаемые одно- и двумерные массивы дифракционных порядков с заданными топологическими зарядами. Мы использовали спиральные фазовые пластинки различных зарядов для генерации пучков с фазовой дислокацией, интерферирующих с гауссовым опорным пучком для изготовления одномерных решеток. Как показано, данным методом можно контролировать не только топологический заряд каждого дифракционного порядка, но и его расположение и интенсивность.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ.

В ходе проведения данной работы были рассмотрены скалярные и векторные процессы в многослойных наноструктурах на основе халькогенидных стекол и в тонких пленках карбазол-содержащих полимеров, возникающие под воздействием светового и электронного облучения, на основе которых возможно создание многофункциональных дифракционных оптических элементов. Были сформулированы следующие выводы:

1. Разработан метод компьютерно-управляемого последовательного термического испарения в вакууме для создания носителей записи на основе наномногослойных структур из халькогенидных стекол. были получены в одном технологическом цикле как отдельные многослойные образцы Se, As_2S_3, $As_{37}S_{58}Ge_5$, $As_2S_3Mn_{2\%}$, $As_2S_3Cr_{4\%}$, так и многослойные наноструктуры ХС-Se с возможностью вариации толщины каждого монослоя в пределах нескольких нанометров. Технология позволяет наносить тонкие пленки с нанометровой толщиной монослоя от десяти нм до общей толщины образца ~3,0 мкм.
2. Синтезирован ряд карбазол-содержащих соединений (ПЭПК, Т-ПЭПК) на основе N-эпоксипропилкарбазола (ЭПК), в которые для повышения чувствительности были добавлены йодоформ (до 10 масс.%) и дисперс-оранжевый (до 50 масс.%). Для получения тонких пленок оптического качества из исследуемых фотополимеров были разработаны технологические карты полива тонких пленок из растворов на установке SCS Spincoat G3P.
3. Показано, что при скалярной голографической записи в тонких пленках ХС, ДР являются амплитудными, обусловленными фотоиндуцированными изменениями коэффициента поглощения и показателя преломления в объеме материала. В тонких пленках исследуемых фотополимеров скалярная голографическая запись приводит к образованию амплитудных ДР в объеме полимерной пленки. Для получения рельефа необходимо дополнительное травление.
4. Показано, что как при растровом, так и при графическом облучении электронным лучом МНС ХС-Se и тонких пленок фотополимеров, образуются амплитудно-фазовые ДР, обусловленные образованием электронно-дырочных пар в объеме образцов и “вспучивания” материала за счет большой энергии и глубины проникновения электронного облучения. Получено хорошее совпадение рассчитанных и экспериментально наблюдаемых дифракционных картин.

5. Экспериментально подтверждено проявление формфактора при определении динамического диапазона фотоотклика при изучении регистрирующих сред на основе многослойной структуры ХС и в азополимерах, значения которого подтвердилось с помощью других методов исследования, а именно атомно-силовой микроскопии.

6. Предложен способ измерения величины фотоотклика голографического материала по структурированной дифракционной картине. Показано, что запись голограмм неоднородными по интенсивности пучками приводит к структурированному формированию дифракционной картины. Для гауссовых голограмм максимально достижимая ДЭ ограничивается эффектом формактора, который присущ как для тонких решеток, так и для толстых.

7. Показано, что как аналоговые, так и цифровые методы поляризационной голографической записи, формирующих сингулярные световые пучки (оптические вихри) с различными топологическими зарядами, позволяют создавать многофункциональные ДОЭ на разрабатываемых регистрирующих средах.

Учитывая вышеизложенные выводы, можно сделать следующие рекомендации:

- Для решения задач формирования и обработки световых пучков заданной пространственной структуры и оптической обработки информации в реальном времени необходимо иметь среды с повышенной фото- и поляризационной чувствительностью, скоростью записи и считывания информации. Расширенные исследования влияния наноструктурирования и анизотропии, фотоиндуцированных в многослойных наноструктурах из халькогенидных стекол и азополимеров, на формирование рельефа поверхности и изменений показателя преломления будут способствовать дальнейшему пониманию взаимодействий света и материи.
- Благодаря включению ДОЭ в траекторию распространения лазерного пучка можно гибко контролировать профиль пучка и при необходимости менять его в соответствии с требованиями применения. Несмотря на значительный прогресс в разработке и внедрении ДОЭ, расширение функциональных возможностей ДОЭ остается актуальной задачей.

БИБЛИОГРАФИЯ:

1. NAIR, R.V., WANG, F., YANG, X., JAGADISH, C. Photonic materials: from fundamentals to applications. In: *Eur. Phys. J. Spec. Top.,* 2022, vol. 231, p. 583–587. https://doi.org/10.1140/epjs/s11734-022-00541-6
2. NIKOLOVA L., RAMANUJAM P. S. *Polarization Holography*, Cambridge Univ. Press, 2009. 239 p. https://doi.org/10.1017/CBO9780511581489
3. EGGLETON, B., LUTHER-DAVIES, B., RICHARDSON, K. Chalcogenide photonics. In: *Nature Photon.,* 2011, vol. 5, p. 141–148. https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.309
4. Shimakawa, K., Kolobov A., Elliott, S.R. Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulators, In: *Advances in Physics*, 1995, vol. 44:6, p. 475-588. https://doi.org/10.1080/00018739500101576
5. VIJAYAKUMAR, A., BHATTACHARYA, S. Design of multifunctional diffractive optical elements, In: *Opt. Eng.* 2015, vol. 54(2), p.024104. https://doi.org/10.1117/1.OE.54.2.024104
6. CAI, X., ZHOU, Z., TAO, T. H., Photoinduced tunable and reconfigurable electronic and photonic devices using a silk-based diffractive optics platform. In: *Adv. Sci.* 2020, vol. 7, p. 2000475. https://doi.org/10.1002/advs.202000475
7. HAYASHI K., MITSUISHI N. Thickness effect of the photodarkening in amorphous chalcogenide films. In: *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, vol. 299–302, p. 949–952.
8. EGUCHI H., SUZUKI Y., HIRAI M. Photo-induced absorption changes in a-As_2Se_3 films at 80 K. In: *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, vol. 95–96, p. 757–764.
9. INDUTNYI Z., SHEPELJAVI P.E. Reversible photodarkening in As_2Se_3 nanolayers. In: J. *Non-Cryst. Solids*, 1998, vol. 227–230, p. 700–704.
10. KOKENYESI S. Amorphous chalcogenide nano-multilayers: research and development, In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2006, vol. 8(6), p. 2093–2096.
11. TAKATS, V., NEMEC, P., MILLER, A.C., JAIN, H., KOKENYESI, S. Surface patterning on amorphous chalcogenide nanomultilayers. In: *Optical Materials*, 2010, vol. 32, p.677–679.
12. TETERIS, J., KUZMINA, I., REINFELDE, M. Application of amorphous chalcogenide thin films in optical recording technologies. In: *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2005, vol. 2, p. 677-680. https://doi.org/10.1002/pssc.200460262
13. ELLIOTT, S.R. Chalcogenide phase-change materials: past and future. In: *Int. J. Appl. Glass. Sci.*, 2015, vol. 6, p. 15-18. https://doi.org/10.1111/ijag.12107
14. VLCEK, M., SCHROETER, S., CECH, J., WAGNER, T., GLASER, T. Selective etching of chalcogenides and its application for fabrication of diffractive optical elements, In: *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, vol. 3266&327, p. 515-518. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00463-0
15. MALYOVANIK, M., SHIPLYAK, M., CHERESNYA, V., REMETA, T., IVAN, S., KIKINESHI, A. Influence of interdiffusion on the optical and electrical parameters of amorphous chalcogenide multilayers, In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2003, Vol. 5, No. 2, p. 397 – 400.
16. GOLOVCHAK, R., PLUMMER, J., KOVALSKIY, A. ET AL. Phase-change materials based on amorphous equichalcogenides. In: *Sci. Rep.,* 2023, vol. 13, p. 2881. https://doi.org/10.1038/s41598-023-30160-7
17. LORETZ, R.A., LORETZ, T.J., RICHARDSON, K.A. Predictive method to assess chalcogenide glass properties: bonding, density and the impact on glass properties, In: *Opt. Mater. Express*, 2022, vol. 12, p. 2012-2027. https://doi.org/10.1364/OME.455523

18. HOEGL, H. On photoelectric effects in polymers and their sensitization by dopants, In: *J. Phys. Chem.*, 1965, Vol. 69, No. 3, pp. 755–766.
19. KEREMANE, K., PELLEGRIN, Y., PLANCHAT, A., JACQUEMIN, D., ODOBEL, F. et al. New carbazole-based sensitizers for p-type DSSCs: impact of the position of acceptor units on device performance. In: *J. Phys. Chem. C.*, 2022, vol. 126 (30), p. 12383-12390. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03651
20. MAHILNY U.V., MARMYSH D. N., TOLSTIK A. L., MATUSEVICH, V., KOWARSCHIK R. Phase hologram formation in highly concentrated phenanthrenequinone-PMMA media, In: *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.,* 2008, vol. 10, no. 8, p. 085302.
21. DI FLORIO, G., BRUNDERMANN, E., YADAVALLI, N.S., et al. Polarized 3D Raman and nanoscale near-field optical microscopy of optically inscribed surface relief gratings: chromophore orientation in azo-doped polymer films. In: *Soft Matter*, 2014, vol. 10, p. 1544 – 1554.
22. BORISOV, V.N., VENIAMINOV, A.V. Angular selectivity of amplitude-phase holographic gratings in polymer material with phenanthrenequinone. In: *Opt. Spectrosc.,* 2018, vol. 124, p. 901–907. https://doi.org/10.1134/S0030400X18060048
23. КОЛНИНОВ, О.В., КРАСАВИНА, Т.А., КОЛЕСНИКОВА, В.В., МИЛИНЧУК, В.К., КОМАРОВ, А.Н, ЦЫШКОВА, Н.Г., ТРОФИМОВ, Ф.А. Светочувствительные системы на основе карбазолсодержащих полимеров с добавками индола и динафтоспиропирана. В: *Журнал научной и прикладной фотографии*, 1994, Т. 39. № 1, с. 23.
24. CHILAT, E., BODIN, A., CHAMBON, S., FREZET, L., RIVATON, A., ROBU, S., BOLTE, M., MAILHOT, B. Chemical photostructuration in iodoform-doped carbazolic copolymers for holographic recording, In: *Proc. of SPIE*. 2007, vol. 6657, p. 66570A-1.
25. ALEKSANDROVA, E.L. Photosensitive polymer semiconductors. In: *Semiconductors*, 2004, vol. 38, p. 1115–1159. https://doi.org/10.1134/1.1808819
26. ДАВИДЕНКО, Н.А., ДЕРЕВЯНКО, Н.А., ЗАБОЛОТНЫЙ, М.А., ИЩЕНКО, А.А., КУВШИНСКИЙ, Н.Г., СТУДЗИНСКИЙ, С.Л. Фотогенерация дырок и электронов в аморфных молекулярных полупроводниках с нейтральными и ионными органическими красителями. В: *Химия высоких энергий*, 2005 т.39, №3, с.195-203.
27. BEKKAR, F., BETTAHAR, F., MORENO, I., MEGHABAR, R.; HAMADOUCHE, M.; et. al. Polycarbazole and its derivatives: synthesis and applications. a review of the last 10 years. In: *Polymers*, 2020, vol. 12, p. 2227. https://doi.org/10.3390/polym12102227
28. PRIIMAGI, A., SHEVCHENKO, A. Azopolymer-based micro- and nanopatterning for photonic applications, In: *J. Polymer Science, part B: Polymer Physics*, 2014, vol. 52, p. 163-182. https://doi.org/10.1002/polb.23390
29. PETROV, V.V., KRYUCHYN, A.A., RUBISH, V.M., TRUNOV, M.L. Recording of micro/nanosized elements on thin films of glassy chalcogenide semiconductors by optical radiation, In: *Chalcogenides - Preparation and Applications. Intech Open*, 2022. http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.102886
30. VLCEK, M., JAIN, H. Nanostructuring of chalcogenide glasses using electron lithography. In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2006, vol. 8(6), p. 2108-2111.
31. KIKINESHI, A., PALYOK, V., SZABO, I.A., SHIPLJAK, M., IVAN, I., BEKE, D.L. Surface deformations and amplitude-phase recording in chalcogenide nanolayered structures. In: *J. Non-Cryst. Solids*,, 2003, vol. 326–327, p. 484–488.
32. MAILHOT-JENSEN, B., ROBU, S., RIVATON, A., PILICHOWSKI, J.F., CHIRITA, A., CHILAT, E., DRAGALINA, G. Carbazole containing copolymers: synthesis,

characterization, and applications in reversible holographic recording, In: *International Journal of Photoenergy*, 2010, vol. 2010, Article ID 945242, 11 pages. https://doi.org/10.1155/2010/945242
33. ZHDANOV, V.G., MALINOVSKII, V.K. Photoinduced birefringence and dichroism in As_2S_3 films. În. *Sov Tech. Phys. Lett.*, 1977, vol. 3, p. 387–388.
34. FRITZSCHE H. Critical discussion of models proposed to explain photo-induced anisotropies in chalcogenide glasses. In: *Phys. Stat. Sol.(b)*, 2009, vol. 246, p. 1768–1772.
35. TANAKA, K., SHIMAKAWA, K. Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials. Springer Nature Switzerland AG, 2021, 310 p.
36. INNAMI, T., ADACHI, S. Structural and optical properties of photocrystallized Se films. In: *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 60, p. 8284–8289.
37. PORFIREV, A.P., KHONINA, S.N., IVLIEV, N.A., PORFIREV, D.P. Laser processing of chalcogenide glasses using laser fields with a spatially varying polarization distribution, In: *Optics & Laser Technology*, 2023, vol. 167, p. 109716. https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109716.
38. BRZOZOWSKI, L., SARGENT, E.H. Azobenzenes for photonic network applications: Third-order nonlinear optical properties. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2001, vol. 12, p. 483–489. https://doi.org/10.1023/A:1012446007088
39. TODOROV, L. NIKOLOVA, N. TOMOVA. Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. In: *Appl. Opt.* 1984, vol. 23, p. 4309-4312.
40. ALEKSEJEVA J., GERBREDERS A., GERTNERS U., REINFELDE M., TETERIS J. Polarization holographic recording in Disperse Red1 doped polyurethane polymer film. In: *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2011, vol. 23 p. 012006.
41. JAIN, H., KOVALSKIY, A., VLCEK, M. Chalcogenide glass resists for lithography, Editor(s): Jean-Luc Adam, Xianghua Zhang, Chalcogenide Glasses, Woodhead Publishing, 2014, p. 562-596, https://doi.org/10.1533/9780857093561.2.562
42. KRYSHENIK, V.M., AZHNIUK, Y.M., KOVTUNENKO, V.S. All-optical patterning in azobenzene polymers and amorphous chalcogenides, In: *J. Non-Cryst. Solids*, 2019, vol. 512, p. 112-131. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.019
43. KAGANOVSKII, YU., TRUNOV, M.L., CSERHATI, C., LYTVYN, P.M., BEKE D.L., KIKINESHI, S. Electron-beam induced variation of surface profile in amorphous $As_{20}Se_{80}$ films, In: *J. Applied Physics*, 2014, vol. 115, p. 183512.
44. NATH N.S.N. The diffraction of light by high frequency sound waves: Generalised theory, In: *Proc. Indian Acad. Sci. (Math. Sci.)*, 1936, vol. 4, p. 222–242. https://doi.org/10.1007/BF03036083
45. KLEIN W.R. Theoretical efficiency of Bragg devices. In: *Proc. IEEE*., 1966, vol. 54, p. 803–804. https://doi.org/10.1109/PROC.1966.4866
46. KOGELNIK H. Coupled wave theory for thick hologram gratings, In: *Bell Syst. Tech. J*., 1969, vol. 48, p. 2909–2947. https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1969.tb01198.x
47. ШОЙДИН, С.А. Метод достижения максимальной дифракционной эффективности голограмм на основе оптимизации формфактора. В: *Компьютерная оптика*, 2016, том 40, № 4, с. 501-507. DOI: 10.18287/2412-6179-2016-40-4-501-507
48. ШОЙДИН, С.А., ТРИФАНОВ А.В. Формфактор голограмм сложных изображений, В: *Компьютерная оптика*, 2018, том 42, № 3, с. 362-368. DOI: 10.18287/2412-6179-2018-42-3-362-368.

49. STOLZ D., STROBELT J., LEVEN M., KURLANDSKI L., ABOURAHMA H., MCGEE D.J. One-step fabrication of surface relief dot-matrix holograms using supramolecular azopolymer thin filmsıo In: *Proceedings of SPIE*. 2021, vol. 11710, p. 1171008. https://doi.org/10.1117/12.2582763
50. SOBOLEWSKA A., BARTKIEWICZ S. On the long time holographic grating recording process in azo-polymer, In: *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 95, p. 123302. https://doi.org/10.1063/1.3232223
51. DE NEUFVILLE J.P., MOSS S.C., OVSHINSKY S.R. Photostructural transformations in amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 films. In: *J. Non-Cryst. Solids*, 1973, vol. 13, p. 191.
52. TANAKA K., SHIMAKAWA K. *Amorphous Chalcogenide semiconductors and related materials*. New York: Springer, 2011, 242 p. ISBN 978-1-4419-9510-0.
53. SWANEPOEL, R. Determining refractive index and thickness of thin films from wavelength measurements only. In: *Opt. Soc. Am.* 1985, vol. 2, p. 1339–1343.
54. STRONSKI A.V., VLCEK M., TOLMACHOV I.D., PRIBYLOVA H. Optical characterization of As-Ge-S thin films. In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2009, vol. 11, no. 11, p. 1581–1585.
55. SKORDEVA R. The dispersion energies Wemple-DiDomenico in chalcogenide films based on Ge-As(Sb)-S(Se), In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 1999, vol. 1, no. 1, p. 43-47.
56. KOLOBOV V. Photo-induced Metastability in Amorphous Semiconductors. Berlin: Wiley-VCH Verlag, 2003, 436 p. ISBN:9783527602544.
57. STRONSKI, A.V. VENGER, E.F. OLEKSENKO, P.F., MELNICHUK, A.V. *Chalcogenide vitreous semiconductors, properties and their practical application*, NSU, Nizhyn, 2016. 236 p. ISBN: 978-617-527-148-3.
58. POPESCU, M. Disordered chalcogenide optoelectronic materials: Phenomena and Applications, In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2005, vol.7(4), p. 2189-2210.
59. SHIRYAEV, V, CHURBANOV, M. Preparation of high-purity chalcogenide glasses. In: *Chalcogenide Glasses.* 2014, p. 3-35. ISBN 978-0-85709-345-5.
60. ORAVA, J., KOHOUTEK, T., WAGNER, T. 9 - Deposition techniques for chalcogenide thin films, În: *Chalcogenide Glasses*, 2014, p. 265-309. ISBN 978-0-85709-345-5.
61. SEDDON, A.B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation properties and applications, In: *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, vol. 184, p. 44-50.
62. TRIPATHI, S., KUMAR B., DWIVEDI, D.K. Chalcogenide glasses: thin film deposition techniques and applications in the field of electronics, In: *5th IEEE Uttar Pradesh Section International Conference on Electrical, Electronics and Computer Engineering (UPCON)*, Gorakhpur, India, 2018, p. 1-4. doi: 10.1109/UPCON.2018.8597029.
63. ANDRIESH, A.M. Chalcogenide glasses in optoelectronics. In: *Semiconductors*, 1998, vol. 32, p. 867–872. https://doi.org/10.1134/1.1187474
64. **MESHALKIN, A.,** PRISACAR, A., TRIDUH, G., ABASKIN, V., ACHIMOVA, E., TINTARU; N. In situ study of chalcogenide thin films growth during vacuum thermal evaporation. In: *AIP Conf. Proc.* 2023; vol. 2803 (1), p. 040001. https://doi.org/10.1063/5.0143711
65. ANDRIESH, A.M. Chalcogenide glasses as multifunctional photonic materials, In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2005, vol. 7, p. 2931-2939.
66. SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, In: *J. Phys. E Sci. Instrum.* 1983, vol. 16, p. 1214–1222.

67. POELMAN, D., SMET, P.F. Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review, In: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, vol. 36, p. 1850 –1857. https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/15/316
68. FANG, Y., JAYASURIYA, D., FURNISS, D., TANG, Z. Q., SOJKA, L., ET AL. Determining the refractive index dispersion and thickness of hot-pressed chalcogenide thin films from an improved Swanepoel method, In: *Opt. Quantum Electron.* 2017, vol. 49, p. 237–255.
69. JIN, Y., SONG, B., JIA, Z., ZHANG, Y., LIN, C., WANG, X., DAI, S. Improvement of Swanepoel method for deriving the thickness and the optical properties of chalcogenide thin films, In: *Opt. Express* 2017, vol. 25(1), p. 440–451.
70. **MESHALKIN, A.,** PAIUK, O., ACHIMOVA, E., STRONSKI, A. Transmission spectra modeling for nanomultilayer chalcogenide thin films. In: *Proceedings of SPIE*, 2018, Ed. 9, Vol. 10977, p. 1-8. ISSN 0277786X. https://doi.org/10.1117/12.2324795
71. **MESHALKIN, A.,** ROBU, S., PRISACAR, A. et al. Synthesis, thin film deposition and optical characterization of epithiopropylcarbazole polymer. In: *ICNBME-2013. International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. German-Moldovan Workshop on Novel Nanomaterials for Electronic, Photonic and Biomedical Applications: proc. of the 2th intern. conf.*, April 18-20, 2013. Chişinău, 2013, p. 249-253.
72. GRAZULEVICIUS, J.V., STROHRIEGL, P., PIELICHOWSKI, J., PIELICHOWSKI, K. Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications, In: *Progress in Polymer Science*, 2003, vol. 28, iss. 9, p. 1297-1353, ISSN 0079-6700, https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00036-4
73. **МЕШАЛКИН, А.Ю.,** АНДРИЕШ, И.С., АБАШКИН, В.Г., ПРИСАКАР, А.М., ТРИДУХ, Г.М., АКИМОВА, Е.А., ЕНАКИ, М.А. Цифровой метод измерения толщины нанометровых пленок на базе микроинтерферометра МИИ-4. В: *Электронная обработка материалов*, 2012, том 48 (6), с. 114-118.
74. **MESHALKIN, A.,** ANDRIES, A., ACHIMOVA, E. et al. Interferometric Method Application for Sub-micrometers Thickness Measurements of Spin-coated PEPC and PETPC Polymer Films. In: *ICNBME-2011. International conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. German-moldovan workshop on Novel Nanomaterials for Electronic, Photonic and Biomedical Applications: proc. of the intern. conf.*, July 7-8, 2011. Chişinău, 2011, p. 194-197.
75. **MESHALKIN, A.**, ROBU, S., ACHIMOVA, E., PRISACAR, A., SHEPEL, D., ABASHKIN, V., TRIDUH, G. Direct photoinduced surface relief formation in carbazole-based azopolymer using polarization holographic recording. In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2016, vol. 18, p. 763-768. ISSN 1454-4164.
76. DAS, R., CHANDA, A. Fabrication and properties of spin-coated polymer films. In: Fakirov, S. (eds) *Nano-size Polymers.* Springer, Cham. 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39715-3_10
77. https://scscoatings.com/equipment/spin-coating-systems/g3-spin-coaters/
78. BIVOL, V.V., ROBU, S.V., PRISACARI, A.M., **MESHALKIN, A.YU.,** VLAD, L.A., KARAMAN, M.I. Study of sensitometric and holographic properties of photoresist media based on carbazole-containing polymers sensitized with triiodomethane and pyran

photochromic materials. In: *High Energy Chem.* 2006, vol. 40, p. 178–181. https://doi.org/10.1134/S001814390603009X

79. ZAKERY, A., ELLIOTT, S.R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review, In: *J. Non-Cryst. Solids*, 2003, vol. 330, iss. 1-3, p. 1-12, https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.064
80. KARLSSON, M, ALI, S.K., LUNDQUIST, E., YBO, A.L., SIGAS, K., TORNQUIST, O. Optical properties in chalcogenide glasses- and their temperature dependence. In: *GitHub*; 2023. Available from: https://github.com/ErikLQ/Optical-properties-in-chalcogenide-glasses-and-their-temperature-dependence
81. EGGLETON, B.J., LUTHER-DAVIES, B., RICHARDSON, K. Chalcogenide photonics, In: *Nat. Photonics*, 2011, vol. 5, p. 141-148. http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2011.309
82. RAVINDRA, N.M., GANAPATHY, P., CHOI, J. Energy gap–refractive index relations in semiconductors – an overview. In: *Infrared Phys. Technol.,* 2007, vol. 50, p. 21-29, http://dx.doi.org/10.1016/j.infrared.2006.04.00
83. ADRIAENSSENS, G.J. Amorphous semiconductors: optical characteristics, In: *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, Elsevier, 2001, p. 283-287 http://dx.doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00060-7
84. TASSEVA, J., TODOROV, R., PETKOV, K. Linear and non-linear optical properties of thin films from the system As-S-Se, In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 2009, vol. 11(9), p. 1257–1260.
85. SHPOTYUK, O.I., On the microstructural origin of reversible photoinduced transformations in amorphous As_2Se_3, In: *Optoelectronics Review*, 2003, vol. 11(1), p. 19-25.
86. YANNOPOULOS, S.N. TRUNOV, M.L. Photoplastic effects in chalcogenide glasses: A review. In: *Phys. Stat. Sol. (b),* 2009, vol. 246, p. 1773-1785. https://doi.org/10.1002/pssb.200982005
87. LUKYANOV, A., GOLDEN, J.C, LUBCHENKO, V. Structural origin of the midgap electronic states and the Urbach tail in pnictogen-chalcogenide glasses, In: *J. Phys. Chem. B*, 2018, vol. 122(33), p. 8082-8097. DOI: 10.1021/acs.jpcb.8b05204
88. SANGHERA, J.S., SHAW, L.B., AGGARWAL, I.D. Applications of chalcogenide glass optical fibers, In: *Comptes Rendus Chimie*, 2002, vol. 5, iss. 12, p. 873-883. https://doi.org/10.1016/S1631-0748(02)01450-9
89. WANG, Y., DAI, S. Mid-infrared supercontinuum generation in chalcogenide glass fibers: a brief review. In: *PhotoniX*, 2021, vol. 2, p. 9. https://doi.org/10.1186/s43074-021-00031-3
90. KOSEK, F., TAUC, J. The absorption edge of amorphous As_2S_3. In: *Czech. J. Phys.* 1970, vol. 20, p. 94–100. https://doi.org/10.1007/BF01698111
91. TANAKA, K. Have we understood the optical absorption edge in chalcogenide glasses?, In: *J. Non-Cryst. Solids*, 2016, vol. 431, p. 21-24. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.03.006
92. TANAKA, K., SHIMAKAWA, K. *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials*, 2nd edn. (Springer, New York, 2021), 300 p. ISBN 978-3-030-69597-2
93. GANJOO, A., GOLOVCHAK, R. Computer program PARAV for calculating optical constants of thin films and bulk materials: Case study of amorphous semiconductors, In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.,* 2008, vol. 10(6), p. 1328 –1332.

94. STRONSKI, A.V., VLCEK, M., TOLMACHOV, I.D., PRIBYLOVA, H. Optical characterization of As-Ge-S thin films, In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.,* 2009, vol. 11, no. 11, p. 1581-1585.
95. TOLMACHEV, I.D., STRONSKI, A.V. Linear and nonlinear optical properties of Ge-As-S films, In: *Proc. SPIE*, 2008, vol. 7138, p. 71381X. https://doi.org/10.1117/12.818062
96. GONZÁLEZ-LEAL, J.M. The Wemple–DiDomenico model as a tool to probe building blocks conforming a glass, In: *Phys. Status Solidi B*, 2013, vol. 250(5), p. 1044-1051.
97. WEMPLE, S.H. Refractive index behaviour of amorphous semiconductors and glasses, In: *Phys. Rev. B,* 1973, vol. 7(8), p. 3767-3777.
98. QI-MING, L., FU-XI, G. Photodarkening in Amorphous As_2S_3 Thin Films, In: *Chinese Phys. Lett.* 2002, vol. 19, p. 124. DOI 10.1088/0256-307X/19/1/339
99. **MESHALKIN, A.,** ABASHKIN, V., PRISACAR, A., TRIDUH, G., ANDRIES, I., BETS, L., & ACHIMOVA, E. High precision interferometric thickness analysis of submicrometers spin-coated polyepoxupropylcarbazole films. In: *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*, 2012, vol. 3, p. 62-69.
100. LAGUGNE LABARTHET, F., BUFFETEAU, T., SOURISSEAU, C. Analyses of the diffraction efficiencies, birefringence, and surface relief gratings on azobenzene-containing polymer films. In: *J. Phys. Chem. B*, 1998, vol. 102, p. 2654-2662. DOI: 10.1021/jp980050e
101. YADAVALLI, N. S.; SAPHIANNIKOVA, M.; SANTER, S. Photosensitive response of azobenzene containing films towards pure intensity or polarization interference patterns. In: *Appl. Phys. Lett.* 2014, vol. 105, p. 051601. DOI: 10.1063/1.4891615
102. AUDORFF, H., WALKER, R., KADOR, L., SCHMIDT, H.-W. Polarization dependence of the formation of surface relief gratings in azobenzene-containing molecular glasses. In: *J. Phys. Chem. B,* 2009, vol. 113, p. 3379-3384. DOI: 10.1021/jp809151x
103. YAGER, K.G., BARRETT, C.J. All-optical patterning of azo polymer films, In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science,* 2001, vol. 5(6), p. 487-494. https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00020-7
104. LEITH, E.N., UPATNIEKS, J. New techniques in wavefront reconstruction, In: *Journal of the Optical Society of America*, 1961, vol. 51, p. 1469.
105. TETERIS, J. Holographic recording in amorphous chalcogenide thin films, In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science,* 2003, vol. 7(2), p. 127-134. https://doi.org/10.1016/S1359-0286(03)00042-1.
106. OZOLS, A., SAHAROVS, D., REINFELDE, M. Holographic recording in amorphous As_2S_3 films at 633 nm, In: *J. Non-Cryst. Solids*, 2006, vol. 352, p. 2652–2656.
107. SALMINEN, O., OZOLS, A., RIIHOLA, P., MONKKONEN, P. Intensity threshold for holographic recording in amorphous As_2S_3 films, In: *J. Appl. Phys.* 1995, vol. 78(2), p. 718–722.
108. KWAK, C.H., KIM, J.T., LEE, S.S. Scalar and vector holographic gratings recorded in a photoanisotropic amorphous As_2S_3 thin film, In: *Opt. Lett.* 1988, vol. 13, p. 437-439.
109. REINFELDE, M., TETERIS, J., GRANTS, R. Spectral dependence of photoinduced formation of surface relief gratings in amorphous chalcogenides, In: *Chalcogenide Letters,* 2020, vol. 17, no. 1, p. 19-23.
110. TETERIS, J. Amorphous As–S–Se semiconductor resists for holography and lithography, In: *J. Non-Cryst. Solids,* 2002, vol. 299–302,pp. 978–982.

111. STRONSKI, A.V., VLCEK, M. Photosensitive properties of chalcogenide vitreous semiconductors in diffractive and holographic technologies applications, In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.,* 2002, vol. 4(3), p. 699-704. ISSN 1454-4164.
112. TANAKA, K., HISAKUNI, H. Photoinduced phenomena in As_2S_3 glass under sub-bandgap excitation, In: *J. Non-Cryst. Solids,* 1996, vol. 198(200), p. 714-718. https://doi.org/10.1016/0022-3093(96)00014-2
113. BORISOV, V.N., MURAVYEV, N.V., POPOV, M.V., OKUN, R.A., ANGERVAKS, A.E., et al. Chalcogenide thin films - holographic media for augmented reality devices. In: *Appl. Sci.* 2022, vol. 12, p. 1934. https://doi.org/10.3390/app12041934
114. ROLING, C., THIESEN, P., **MESHALKIN, A.,** ACHIMOVA, E., ABASHKIN, V., PRISACAR, A., TRIDUH, G. Imaging ellipsometry mapping of photo-induced refractive index in As2S3 films, In: *J. Non-Cryst. Solids,* 2013, vol. 365, p. 93-98. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.037
115. https://accurion.parksystems.com/thin-film-characterization/products
116. ANDRIES, A., BIVOL, V., PRISACAR, A., SERGHEEV, S., **MESHALKIN, A.,** et al. Laser and electron induced structuring of thin films on the base of carbazolyl-containing polymers and polymer-ChNs compositions. In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2005, vol. 7, p. 1169–1178.
117. SMILEY, E.J., MCGEE, D.J., SALTER, C., CARLEN, C.R. Diffraction efficiency and phase stability of poly(N-vinylcarbazole)-based photorefractive polymer composites as a function of azo-dye concentration. In: *J. Appl. Phys.* 2000; vol. 88(8), p. 4910–4912. https://doi.org/10.1063/1.1310178
118. ANDRIESH, A., SERGHEEV, S., TRIDUH, G., **MESHALKIN, A.** Diffraction optical structures on the basis of chalcogenide glasses and polymers. In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2007, vol. 9, p. 3007-3012.
119. ANDRIES, A., ABASKIN, V., ACHIMOVA, E., **MESHALKIN, A.,** PRISACAR, A., SERGHEEV, S., ROBU, S., VLAD, L. Application of carbazole-containing polymer materials as recording media. In: *Phys. Status Solidi A*, 2011, vol. 208, p. 1837-1840. https://doi.org/10.1002/pssa.201084040
120. АКИМОВА, Е.А., СТРОНСКИЙ, А.В., ПАЮК, А.П., **МЕШАЛКИН, А.Ю.,** и др. Запись голограммных дифракционных решеток на карбазолсодержащих тонких полимерных пленках, В: *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, 2014, том 49, с. 31-35.
121. SERGEEV, S.A., IOVU, M.S., IASENIUC, O.V. Electron-beam recording of patterns in chalcogenide films, In: *Proc. SPIE 9258, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics, and Nanotechnologies VII*, 2015, p. 92580S. https://doi.org/10.1117/12.2069974
122. KOVALSKIY, A., CECH, J., VLCEK, M., WAITS, CH.M, DUBEY, M., HEFFNER, W.R., JAIN, H., Chalcogenide glass e-beam and photoresists for ultrathin grayscale patterning, In: *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS*, 2009, vol. 8(4), p. 043012-1–043012-11. https://doi.org/10.1117/1.3273966
123. ANDRIESH, A. IOVU, M. Diffraction and luminescent structures based on chalcogenide glasses and polymers. In: *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2009, vol. 246, p. 1862-1865. https://doi.org/10.1002/pssb.200982019
124. ANDRIESH, A., BIVOL, V., ERSOY, O.K., ROBU, S., SERGEEV, S., VLAD, L. Both holographic and electron-beam recording in new carbazolyl-containing photoresists. In:

Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2003, Ed. 7, vol. 5581, p. 543-555. https://doi.org/10.1117/12.582924
125. SERGEEV, S., IOVU, M., **MESHALKIN, A.** Superimposed equally oriented diffraction gratings formed in As_2S_3 films. In: *Chalcogenide Letters,* 2020, vol. 1(17), p. 25-31. ISSN 1584-8663.
126. PHANG, J., AHMED, H. Experimental and theoretical investigations of parameters controlling line profiles in electron-beam lithography, In: *IEE Proceedings I (Solid-State and Electron Devices)*, 1981, vol. 128(1), p. 1-8. DOI: 10.1049/ip-i-1.1981.0001
127. SERGEEV, S., **MESHALKIN, A.,** IOVU, M. Diffraction structures formed by two crossed superimposed diffraction gratings. In: *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2021, vol. 57, p. 207–216. https://doi.org/10.3103/S1068375521020095 / СЕРГЕЕВ, С., **МЕШАЛКИН, А.,** ЙОВУ, М. Дифракционные структуры, сформированные двумя скрещенными наложенными дифракционными решетками. In: *Электронная обработка материалов*, 2020, том. 6(56), с. 51-60. DOI: https://doi.org/10.5281/zenodo.4299754
128. ABASKIN, V., ACHIMOVA, E., KRYSKOV, T., **MESHALKIN, A.,** et al. Investigations of optical properties of AsS-Se nanomultilayers.. In: *Nanotechnologies and Biomedical Engineering, Ed. 2*, 18-20 aprilie 2013, Chișinău. Technical University of Moldova, 2013, Editia 2, p. 254-257. ISBN 978-9975-62-343-8.
129. ПАЮК, А.П., **МЕШАЛКИН, А.Ю.,** СТРОНСКИЙ, А.В., АКИМОВА, Е.А., СЕРГЕЕВ, С.А. и др. Электронно-лучевая и голографическая запись поверхностно-рельефных структур с использованием многослойных наноструктур $Ge_5As_{37}S_{58}$–Se как регистрирующих сред. В: *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, 2015, том 50, с. 79-86.
130. PAIUK, O., STRONSKI, A., SENCHENKO, O., **MESHALKIN, A.,** ACHIMOVA, E., ABASKIN, V., et al. The dispersion energies wemple-didomenico in nanomultilayers based on As_2S_3-Se and $Ge_5As_{37}S_{58}$-Se chalcogenide glasses. In: *Telecommunications, Electronics and Informatics*, Ed. 5, 20-23 mai 2015, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: 2015, Ed. 5, p. 92-93. ISBN 978-9975-45-377-6.
131. STRONSKI, A., ACHIMOVA, E., PAIUK, A., ABASKIN, V., **MESHALKIN, A.,** PRISACAR, A., TRIDUH, G., LYTVYN, O., Surface relief formation in $Ge_5As_{37}S_{58}$-Se nanomultilayers, In: *J. Non-Cryst. Solids,* 2015, vol. 409, p. 43-48. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.11.010
132. PAIUK, O., **MESHALKIN, A.,** TRIDUH, G., PRISAKAR, A., et al. Nanomultilayer As_2S_3:Mn-Se systems: properties and use as the recording media. In: *IFMBE Proceedings: 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, ICNBME 2015*, Ed. 3, 23-26 septembrie 2015, Chișinău. Springer, 2016, Editia 3, vol.55, p. 72-75. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-287-736-9_17
133. SHISHODIA, P., MEHRA, R. Effect of oblique deposition on optical and electrical properties of As_2S_3 and As_2Se_3. In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2001, vol. 3(2), p. 319-322.
134. BHARDWAJ, P., SHISHODIA, P., MEHRA, R. Photo-induced changes in optical properties of As_2S_3 and As_2Se_3 films deposited at normal and oblique incidence. In: *Journal of Materials Science*, 2003, vol. 38, p. 937-940.
135. STARBOVA, K., DIKOVA, J., STARBOV, N. Structure related properties of obliquely deposited amorphous a-As_2S_3 thin films, In: *J. Non-Cryst. Solids,* 1997, vol. 210(3-4), p. 261-266. https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00582-0

136. DIKOVA, J., SHARLANDJIEV, P., GUSHTEROVA, P., BABEVA, T. Photoinduced changes in the optical properties of obliquely deposited a-As_2S_3 thin films. In: *Vacuum*, 2002, vol. 69(1-3), p. 395–398. doi:10.1016/s0042-207x(02)00374-3
137. CAZAC, V., **MESHALKIN, A.,** ACHIMOVA, E., ABASHKIN, V., et. al. Surface relief and refractive index gratings patterned in chalcogenide glasses and studied by off-axis digital holography. In: *Applied Optics,* 2018, vol. 3(57), p. 507-513. ISSN 1559-128X. https://doi.org/10.1364/AO.57.000507
138. STRONSKI, A., ACHIMOVA, E., PAIUK, O., **MESHALKIN, A.**, et. al. Holographic and e-beam image recording in $Ge_5As_{37}S_{58}$–Se nanomultilayer structures. In: *Nanoscale Research Letters,* 2016, vol. 11, p. 1-7. https://doi.org/10.1186/s11671-016-1235-x
139. STRONSKI, A. ACHIMOVA, E., PAIUK, O. **MESHALKIN, A.,** et al. Optical and electron-beam recording of surface relief's using $Ge_5As_{37}S_{58}$-Se nanomultilayers as registering media. In: *Journal of Nano Research,* 2016, vol. 39, p. 96-104. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.39.96
140. ACHIMOVA, E., ABASKIN, V., **MESHALKIN, A.,** PRISACAR, A., TRIDUH, G. Phase grating patterning by direct laser recording on As_2S_3-Se nanomultilayers, In: *Procedia Engineering,* 2017, vol. 201, p. 2-6. ISSN 1877-7058, https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.09.629.
141. NJOROGE, S.M., KINYUA, D.M. Polarized phase holograms of high diffraction efficiency. In: *Open Access Library Journal*, 2023, vol. 10, p. 1-7. doi: 10.4236/oalib.1110120
142. HE, L., CHEN, X., YANG, Y., LIU, X., et. al. Using high-diffraction-efficiency holographic optical elements in a full-color augmented reality display system, In: *Opt. Express,* 2023, vol. 31, p. 29843-29858. https://doi.org/10.1364/OE.500731
143. SHIN, C.-W., WU, H.-Y., KWON, K.-C. PIAO, Y.-L., et al. Diffraction efficiency enhancement and optimization in full-color HOE using the inhibition characteristics of the photopolymer, In: *Opt. Express* 2021, vol. 29, p. 1175-1187. https://doi.org/10.1364/OE.413370
144. NONAKA, K. Diffraction efficiency analysis in hologram gratings recorded by counterpropagating-type geometry. In: *J. Appl. Phys.* 1995, vol. 78(7), p. 4345–4352. https://doi.org/10.1063/1.359839
145. SHAKHER, C., YADAV, H. L. Dependence of diffraction efficiency of holographic concentrators on angle of illumination, hologram-thickness and wavelength of illuminating light. In: *Journal of Optics,* 1990, vol. 21(6), p. 267–272. doi:10.1088/0150-536x/21/6/005
146. SAHU, L., ACHARY J., TRIPATHY, S. Optimization of diffraction efficiency and polarization dependence loss in photopolymer grating for use in multichip module, In: J*ournal of Modern Physics*, 2012, vol. 3, no. 9, p. 1009-1012. doi: 10.4236/jmp.2012.39131.
147. KOGELNIK, H. Coupled Wave Theory for Thick Hologram Grating, In: *Bell Syst. Tech. J* ., 1969, vol. 48, no. 9, p. 2909–2945.
148. KOKENYESI, S., BEKE, D., SANGUNNI, K., TAKATS, V., et al. Photo-induced transformations in amorphous chalcogenide nano-multilayers. In: *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2009, vol. 20, p. S107-S110.
149. KOKENYESI, S., IVAN, I., TAKATS, V., PALINKAS, J., et al. Formation of surface structures on amorphous chalcogenide films, In: *J. Non-Cryst. Solids,* 2007, vol. 353(13-15), p. 1470-1473. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.064

150. GERTNERS, U., TETERIS, J. Surface relief formation in amorphous chalcogenide thin films during holographic recording, In: *Optical Materials,* 2010, vol. 32(8), p. 807-810. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.01.008
151. TETERIS, J., GERTNERS, U., REINFELDE, M. Photoinduced mass transfer in amorphous As_2S_3 films. In: *Phys. Status Solidi C,* 2011, vol. 8, p. 2780-2784. https://doi.org/10.1002/pssc.201084119
152. TRUNOV, M.L., LYTVYN, P.M., DYACHYNSKA, O.M. Alternating matter motion in photoinduced mass transport driven and enhanced by light polarization in amorphous chalcogenide films. In: *Appl. Phys. Lett.* 2010, vol. 97(3), p. 031905. https://doi.org/10.1063/1.3467046
153. TRUNOV, M.L., LYTVYN, P.M., NAGY, P.M., DYACHYNSKA, O.M. Real-time atomic force microscopy imaging of photoinduced surface deformation in chalcogenide films. In: *Appl. Phys. Lett.* 2010, vol. 96(11), p. 111908. https://doi.org/10.1063/1.3360229
154. TRUNOV, M.L., LYTVYN, P.M., YANNOPOULOS, S.N., SZABO, I.A., KOKENYESI, S. Photoinduced mass-transport based holographic recording of surface relief gratings in amorphous selenium films. In: *Appl. Phys. Lett.* 2011, vol. 99(5), p. 051906. https://doi.org/10.1063/1.3614432
155. **MESHALKIN, A.,** PAIUK, O., ACHIMOVA, E., STRONSKI, A., et al. Peculiarities of surface relief grating formation in nanomultilayer structures based on As_2S_3–Se chalcogenide glasses. In: *IFMBE Proceedings*, 2020, vol 77, p. 111-115. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-31866-6_24
156. **MESHALKIN, A.Y.,** PODLIPNOV, V.V., USTINOV, A.V., ACHIMOVA, E.A. Analysis of diffraction efficiency of phase gratings in dependence of duty cycle and depth. In: *J. Phys. Conf. Ser.* 2019, vol. 1368, p. 022047. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1368/2/022047
157. **MESHALKIN, A.,** LOSMANSCHII, C., CAZAC, V., ACHIMOVA, E., PODLIPNOV, V. Analysis of diffraction efficiency of phase gratings in dependence of grooves number, In: *International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT)*, Samara, Russia, 2020, p. 1-4. https://doi.org/10.1109/ITNT49337.2020.9253317
158. GOODMAN, J.E. *Introduction to Fourier Optics*, 2nd edn, 1996 (New York: McGraw-Hill). 441 p. ISBN: 0071142576.
159. REDA, F., SALVATORE, M., BORBONE, F., MADDALENA, P., OSCURATO, S.L. Accurate morphology-related diffraction behavior of light-induced surface relief gratings on azopolymers, In: *ACS Materials Letters*, 2022, vol. 4(5), p. 953-959. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.2c00171
160. **МЕШАЛКИН А.Ю.,** ШОЙДИН С.А. Формфактор голограмм в режиме дифракции Рамана – Ната. In: *Тезисы докладов XVI Международной конференции по голографии и прикладным оптическим технологиям (HOLOEXPO 2019, Санкт-Петербург, Россия, 10–12 сентября 2019))*, с. 279-289. ISBN 978-5-7038-5251-4
161. **МЕШАЛКИН А.Ю.,** ШОЙДИН С.А. Дифракционный способ измерения динамического диапазона фотоотклика голографического фазового материала. In: *Тезисы докладов XVII международной конференции по голографии и прикладным оптическим технологиям (HOLOEXPO 2020, Москва, Россия, 8–9 сентября 2020))*, сс. 235-245. ISBN 978-5-7038-5516-4

162. SHOYDIN, S. A., **MESHALKIN, A. YU.,** KOVALEV M. S. Formfactor of a hologram on a chalcogenide glassy semiconductor and azopolymer, In: *Opt. Mater. Express* 2020, vol. 10, p. 1819-1825. https://doi.org/10.1364/OME.399017
163. **МЕШАЛКИН А.Ю.,** ШОЙДИН С.А. Актуальные исследования кинетики записи голограмм с использованием формфактора. In: *Тезисы докладов XIX Международной конференции по голографии и прикладным оптическим технологиям (HOLOEXPO 2022, Санкт-Петербург, Россия, 20–22 сентября 2022))*, с. 306-312. ISBN 978-5-00202-182-6
164. **MESHALKIN A.YU.,** SHOYDIN S.A. Diffraction efficiency and form factor effect of holograms. In: *J. Opt. Technol.* 2023, vol. 90, p. 254-261. https://doi.org/10.1364/JOT.90.000254/**МЕШАЛКИН А.Ю.,** ШОЙДИН С.А. Дифракционная эффективность и эффект формфактора голограмм (обзор). In: Оптический журнал, 2023, том 90. № 5. с. 50–62. http:doi.org/10.17586/1023-5086-2023-90-05-50-62
165. ШОЙДИН С.А., **МЕШАЛКИН А.Ю.** Способ экспресс анализа величины динамического диапазона фотоотклика фазового голографического материала. *Патент RU2734093C1, МПК G03H 1/00, G01M 11/00*; заявл. 07.04.2020; опубл. 12.10.2020, Бюл. № 29
166. SABEL, T., DE VICENTE LUCAS, G., LENSEN, M. C. Simultaneous formation of holographic surface relief gratings and volume phase gratings in photosensitive polymer. In: *Materials Research Letters,* 2019, vol. 7(10), p. 405–411. https://doi.org/10.1080/21663831.2019.1621956
167. TETERIS, J., GERTNERS, U. Optical field-induced surface relief formation on chalcogenide and azo-benzene polymer films, In: *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.,* 2012, vol. 38, p. 012012-1 – 012012-6. DOI 10.1088/1757-899X/38/1/012012
168. ACHIMOVA, E., STRONSKI, A., ABASHKIN, V., **MESHALKIN, A.,** et al. Direct surface relief formation on As_2S_3-Se nanomultilayers in dependence on polarization states of recording beams. In: *Optical Materials,* 2015, vol. 47, p. 566-572. ISSN 0925-3467. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.06.044
169. MATSUSHIMA, K., SHIMOBABA, T. Band-limited angular spectrum method for numerical simulation of free-space propagation in far and near fields. In: *Optics Express,* 2009, vol. 17, iss. 22, p. 19662-19673.
170. HEINTZMANN, R., LOETGERING, L., WECHSLER, F. Scalable angular spectrum propagation, In: *Optica,* 2023, vol. 10, p. 1407-1416. https://doi.org/10.1364/OPTICA.497809
171. ДАНЬКО, В.А., ИНДУТНЫЙ, И.З., МИНЬКО, В.И., ШЕПЕЛЯВЫЙ, П.Е. Интерференционная фотолитография с использованием резистов на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников. In: *Автометрия*, 2010, том 46(5), с. 103.
172. KWAK, C.H., KIM, J.T., LEE, S.S. Scalar and vector holographic gratings recorded in a photoanisotropic amorphous As_2S_3 thin film, In: *Opt. Lett.* 1988, vol. 13, p. 437.
173. OZOLS, A., REINFELDE, M. Polarization holograms and diffraction anisotropy in amorphous chalcogenides, In: *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2004, vol. 6, p. S134–S141.
174. SALIMINIA, A., GALSTIAN, T.V., VILLENEUVE, A. Optical field-induced mass transport in As_2S_3 chalcogenide glasses, In: *Phys. Rev. Lett.* 2000, vol. 85, p. 4112–4115.

175. KOVALSKIY, A., CECH, J., TAN, C.L., HEFFNER, W.R. Chalcogenide glass thin film resists for grayscale lithography, In: *Proceedings of the SPIE*, 2009, vol. 7273, p. 72734A. https://doi.org/10.1117/12.811646
176. NESTEROV, S.I., BOYKO, M.E., KRBAL, M., KOLOBOV, A.V. On the ultimate resolution of As_2S_3-based inorganic resists, In: *J. Non-Cryst. Solids,* 2021, vol. 63, p. 120816. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120816
177. STRONSKI, A., ACHIMOVA, E., PAIUK, O., **MESHALKIN, A.,** et al. Direct magnetic relief recording using $As_{40}S_{60}$:Mn–Se nanocomposite multilayer structures. In: *Nanoscale Research Letters*, 2017, vol. 12, p. 286. ISSN 1931-7573. https://doi.org/10.1186/s11671-017-2060-6
178. LU, C., LIPSON, R.H. Interference lithography: a powerful tool for fabricating periodic structures. In: *Laser & Photon. Rev.* 2010, vol. 4, p. 568-580. https://doi.org/10.1002/lpor.200810061
179. CEMBRAN, A.; BERNARDI, F.; GARAVELLI, M.; GAGLIARDI, L.; ORLANDI, G. On the mechanism of the cis−trans isomerization in the lowest electronic states of azobenzene: S0, S1, and T1. In: *J. Am. Chem. Soc.* 2004, vol. 126, p. 3234-3243. doi:10.1021/ja038327y
180. ALAM, M.Z., OHMACHI, T., OGATA, T., NONAKA, T., KURIHARA, S. Photoisomerization behavior and photoinduced surface relief gratings on azopolymer film by a monochromatic light irradiation, In: *Optical Materials,* 2006, vol. 29, iss. 4, p. 365-370, ISSN 0925-3467, https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.10.005
181. **MESHALKIN, A.,** ROBU, S., ACHIMOVA, E., BOIARINOV, YU., et al. Properties of carbazole-based azopolymer used in formation of photoinduced surface relief gratings. In: *Sontea, V., Tiginyanu, I. (eds) 3rd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. IFMBE Proceedings*, 2016, vol 55, p. 76-80. https://doi.org/10.1007/978-981-287-736-9_18
182. LOSMANSCHII, C., **MESHALKIN, A.,** ACHIMOVA, E., ABASHKIN, V., et al. Influence of thickness and polarization on diffraction efficiency of direct patterned diffraction gratings in carbazole-based azopolymer films. In: *Microelectronics and Computer Science: Proc. of the 9th intern. conf., October 19-21, 2017. Chişinău, 2017*, p. 84-87. ISBN 978-9975-4264-8-0.
183. **MESHALKIN, A.;** LOSMANSCHII, C.; PRISACAR, A.; ACHIMOVA, E.; ABASHKIN, V.; POGREBNOI, S.; MACAEV, F. Carbazole-based azopolymers as media for polarization holographic recording. In: *Advanced Physical Research.* 2019, vol. 1 (2), p. 86-98. ISSN: 2663-8436.
184. PODLIPNOV, V., IVLIEV, N., KHONINA, S., NESTERENKO, D., **MESHALKIN, A.,** ACHIMOVA, E. Formation of microstructures on the surface of a carbazole-containing azopolymer by the action of laser beams. In: *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 2(1368), p. 1-7. ISSN 1742-6588. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1368/2/022069
185. PODLIPNOV, V., IVLIEV, N., KHONINA, S., NESTERENKO, D., LOSHMANSCHII, C., **MESHALKIN, A.,** ACHIMOVA, E., ABASKIN, V. Nonlinear effects in photoinduced nanomovement of carbazole-based azo-polymers. In: *Proceedings of SPIE*, 2019, Ed. 16, vol. 11146, p. 111460P. ISBN 978-151062989-9. https://doi.org/10.1117/12.2527431

186. ACHIMOVA, E., ABASKIN, V., **MESHALKIN, A.,** PRISACAR, A., et al. Polarization holographic recording on photosensitive polymers. In: *Tiginyanu, I., Sontea, V., Railean, S. (eds) 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBME 2019. IFMBE Proceedings*, 2020, vol. 77, p. 269-274. https://doi.org/10.1007/978-3-030-31866-6_53
187. IVLIEV, N.A., PODLIPNOV, V.V., KHONINA, S.N. et al. Single- and double-beam optical formation of relief-phase diffraction microstructures in carbazole-containing azopolymer films. In: *Opt. Spectrosc.* 2021, vol. 129, p. 489–494. https://doi.org/10.1134/S0030400X21040111
188. PAIUK, O., **MESHALKIN, A.,** STRONSKI, A., ACHIMOVA, E. et al. Direct surface patterning using carbazole-based azopolymer. In: *Tiginyanu, I., Sontea, V., Railean, S. (eds) 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBME 2021. IFMBE Proceedings*, 2022, vol. 87, p. 117–123. https://doi.org/10.1007/978-3-030-92328-0_16
189. PAIUK, O., **MESHALKIN, A.,** STRONSKI, A., ACHIMOVA, E., et al. Direct magnetic and surface relief patterning using carbazole-based azopolymer. In: *Physics and Chemistry of Solid State,* 2023, vol. 24(1), p. 197-201. ISSN 1729-4428. https://doi.org/10.15330/pcss.24.1.197-201
190. PORFIREV, A., KHONINA, S., IVLIEV, N., **MESHALKIN, A.,** ACHIMOVA, E., FORBES, A. Writing and reading with the longitudinal component of light using carbazole-containing azopolymer thin films. In: *Scientific Reports,* 2022, vol. 12, p. 1-12. ISSN 2045-2322. https://doi.org/10.1038/s41598-022-07440-9
191. https://www.sigmaaldrich.com/MD/en/product/aldrich/364797
192. BOCKMANN, M.; DOLTSINIS, N.L. Towards understanding photomigration: Insights from atomistic simulations of azopolymer films explicitly including light-induced isomerization dynamics. In: *J. Chem. Phys.* 2016, vol. 145, p. 154701:1-154701:7. doi:10.1063/1.4964485
193. SEKKAT, Z.; DUMONT, M. Photoinduced orientation of azo dyes in polymeric films. Characterization of molecular angular mobility. In: *Synth. Met.* 1993, vol. 54, p. 373-381, doi:10.1016/0379-6779(93)91083-E
194. YAGER, K.G.; BARRETT, C.J. Novel photo-switching using azobenzene functional materials. In: *J. Photochem. Photobiol. A,* 2006, vol. 182, p. 250-261, doi:10.1016/j.jphotochem.2006.04.021
195. TAMAI, N.; MIYASAKA, H. Ultrafast dynamics of photochromic systems. In: *Chem. Rev.* 2000, vol. 100, p. 1875-1890. doi:10.1021/cr9800816
196. KING, N.R.; WHALE, E.A.; DAVIS, F.J.; GILBERT, A.; MITCHELL, G.R. Effect of media polarity on the photoisomerization of substututed stilbene, azobenzene and imine chromophores. In: *J. Mater. Chem.* 1997, vol. 7, p. 625–630, doi:10.1039/A607980F
197. KHONINA, S.N., GOLUB, I. Optimization of focusing of linearly polarized light, In: *Optics Letters,* 2011, vol. 36, iss. 3, p. 352-354. DOI: 10.1364/OL.36.000352.
198. KHONINA, S.N., GOLUB, I. Time behavior of focused vector beams, In: *Journal of the Optical Society of America A.* 2016, vol. 33, iss. 10, p. 1948-1954. DOI: 10.1364/JOSAA.33.001948.

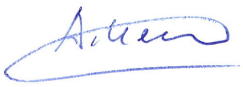
199. SEKKAT, Z., KAWATA, S. Laser nanofabrication in photoresists and azopolymers, In: *Laser & Photonics Reviews*, 2014, vol. 8, iss. 1, p. 1-26. DOI: 10.1002/lpor.201200081.
200. ISHITOBI, H., TANABE, Z., SEKKAT, KAWATA, S. The anisotropic nanomovement of azo-polymers, In: *Optics Express,* 2007, vol. 15, iss. 2, p. 652-659. DOI: 10.1364/OE.15.000652.
201. KHONINA, S.N., KARPEEV, S.V., ALFEROV, S.V., SAVELYEV, D.A., et al. Experimental demonstration of the generation of the longitudinal E-field component on the optical axis with high-numerical-aperture binary axicons illuminated by linearly and circularly polarized beams, In: *Journal of Optics,* 2013, vol. 15, iss. 8, p. 085704. DOI: 10.1088/2040-8978/15/8/085704.
202. **MESHALKIN, A.,** ACHIMOVA, E., ABASKIN, V. TRIDUH, G.; et al. Surface relief grating recording with different period on chalcogenide nanomultilayers. In: *Telecomunicaţii, Electronică şi Informatică: proc. of the 6th intern. conf., May 24-27, 2018.* Chişinău, 2018,pp. 246-248. ISBN 978-9975-45-540-4.
203. PAIUK, O.P., **MESHALKIN, A.,** REVUTSKA, L., STRONSKI, A., et al. Surface patterning using As_2S_3:Mn–Se nanomultilayer structures. In: *Sviridov Readings 2018: 8-th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education, Minsk, Belarus, 10-13 April, 2018 : Book of Abstr. –* Minsk : Krasiko-Print, 2018. p. 42-44.
204. СТРОНСКИЙ, А., АКИМОВА, Е., **МЕШАЛКИН, А.,** РЕВУЦКАЯ, Л., и др. Запись поверхностных рельефных структур с использованием композитных многослойных наносистем As_2S_3:Mn–Se. *Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 14. — Минск :* Изд. центр БГУ, 2018, с. 45-50.
205. PAIUK, O., **MESHALKIN, A.,** STRONSKI, A., ACHIMOVA, E., et al. Surface relief formation in Yb doped As_2S_3–Se nanomultilayer structures. In: *Amorphous and Nanostructured Chalcogenides. Abstract Book: proc. of the 9th International Conference,* 30 June – 4 July, 2019. Chişinău, 2019, p. 27-28.
206. ACHIMOVA, E., ABASKIN, V., PRISACAR, A.; TRIDUH, G.; **MESHALKIN, A.** Diffraction optical elements digital recorded in nanomultilayers As_2S_3-Se. In: *Amorphous and Nanostructured Chalcogenides. Abstract Book: proc. of the 9th International Conference*, 30 June – 4 July, 2019. Chişinău, 2019, p. 23-24
207. KIKINESHI A. Light-stimulated structural transformations and optical recording in amorphous nano-layered structures. In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2001, vol. 3, p. 377–382.
208. KAGANOVSKII, Y., BEKE, D.L., KÖKÉNYESI, S. Kinetics of photoinduced surface patterning in chalcogenide thin films. In: *Appl. Phys. Lett.* 2010, vol. 97, p. 61906. doi:10.1063/1.3477957
209. TANAKA, K., TERAKADO, N., SAITOH, A. Photoinduced anisotropic deformations in covalent chalcogenide glasses. In: *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2008, vol. 10, p. 124–130.
210. PALANJYAN, K. *Study of photoinduced anisotropy in chalcogenide Ge-As-S thin films*. In: Doctoral dissertation, 2015. Retrieved from www.theses.ulaval.ca/2015/31836/31836.pdf
211. ELLIOTT, S.R., TIKHOMIROV, V.K. Vectoral and scalar photoinduced effects in chalcogenide glasses, In: *J. Non-Cryst. Solids,* 1996, vol. 198, p. 669-674.

212. ASATRYAN, K.E., FREDERICK, S., GALSTIAN, T., VALLEE, R. Recording of polarization holograms in photodarkened amorphous chalcogenide films, In: *Appl. Phys.Lett.* 2004, vol. 84(10), p. 1626.
213. LYUBIN, V.M., TIKHOMIROV, V.K. Novel photoinduced effects in chalcogenide glasses, In: *J. Non-Cryst. Solids,* 1991, vol. 135, p. 37-48.
214. **МЕШАЛКИН, А.Ю.** Реверсивная поляризационная голографическая запись в многослойных наноструктурах As_2S_3-Se. In: *Электронная обработка материалов*, 2017, том 6(53), с. 97-104. https://doi.org/10.5281/zenodo.1051276 / **MESHALKIN, A.Y.** Reversible polarization recording in As_2S_3–Se multilayer nanostructures. In: *Surf. Engin. Appl. Electrochem.* 2018, vol. 54, p. 407–414. https://doi.org/10.3103/S1068375518040129
215. ABASKIN, V., ACHIMOVA, E., MESHALKIN, A., PRISACAR, A., et al. Investigation of structural features of As_2S_3-Se multilayer nanostructure by Raman spectroscopy. In: *Surf. Eng. Appl. Elect.* 2016, vol. 52(4), p. 380-386.
216. МЕЛЬНИКОВА, Е.А., КАБАНОВА, О.С., РУШНОВА, И.И., ТОЛСТИК, А.Л., и др. Топологический дифракционный элемент на основе азополимера. In: *Сборник трудов XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2020»*, 2020. с. 185-187.
217. MELNIKOVA, E., GORBACH, D., RUSHNOVA, I. KABANOVA, O., et al. Optical vortices generation by azopolymeric relief gratings. In: *Nonlinear Phenomena in Complex Systems*, 2021, vol. 2(24), p. 104-111. ISSN 1561-4085. DOI: https://doi.org/10.33581/1561-4085-2021-24-2-104-1
218. CAZAC, V., ACHIMOVA, E., ABASHKIN, V., PRISAKAR, A., LOSHMANSKY, C., **MESHALKIN, A.,** EGIAZARIAN, K. Polarization holographic recording of vortex diffractive optical elements on azopolymer thin films and 3D analysis via phase-shifting digital holographic microscopy. In: *Optics Express,* 2021, vol. 6(29), p. 9217-9230. ISSN 1094-4087. https://doi.org/10.1364/OE.415639
219. **МЕШАЛКИН, А.Ю.,** ЛОШМАНСКИЙ, К.С., КАБАНОВА, О.С., РУШНОВА И.И., и др. Формирование рельефных вортекс-голограмм на слоях азополимеров. In: *Молодежный сборник научных статей «Научные стремления»*, 2019, том. 26, с. 106-109.
220. **МЕШАЛКИН, А.Ю.,** ЛОШМАНСКИЙ, К.С., КАЗАК, В.О. Компьютерный синтез голограмм и их запись на светочувствительные регистрирующие среды. In: *Молодежный сборник научных статей «Научные стремления»*, 2019, том 26, с. 110-112.
221. PORFIREV, A. KHONINA, S., **MESHALKIN, A.,** IVLIEV, N., et al. Two-step maskless fabrication of compound fork-shaped gratings in nanomultilayer structures based on chalcogenide glasses, In: *Opt. Lett.* 2021, vol. 46, p. 3037-3040. https://doi.org/10.1364/OL.427335

Декларация об ответственности

Нижеподписавшийся, заявляю под личную ответственность, что материалы, представленные в докторской диссертации, являются результатом личных научных исследований и разработок. Осознаю, что в противном случае, буду нести ответственность в соответствии с действующим законодательством.

Мешалкин Алексей Юрьевич

Подпись 

29.05.2025

PERSONAL INFORMATION

Alexei Meshalkin



5 Academiei str., MD-2028, Chisinau, Moldova Republic

+(373)723252 +(373)79911510

alexei.meshalkin@ifa.md

https://ifa.md/en/personalpages/ameshalkin

Sex male | Date of birth 27/12/1978 |

CURRENT POSITION

Scientific researcher / Laboratory of Materials for Photovoltaics and Photonics / Institute of Applied Physics

WORK EXPERIENCE

2001 - Present

1. In 2002 graduated from the State University of Tiraspol,
2. 2005 – doctorate at Institute of Applied Physics of the Academy of Sciences of Moldova. During the years 2002-present he was active within them. as a scientific researcher. Scientific activity is focused in the field of physics, technology and photonic and optoelectronic devices based on non-crystalline materials. He is the co-author of over 40 articles in peer-reviewed journals, of 5 invention patents.
3. He is a specialist in the field of spectral properties (UV-Vis, Infrared) of thin layers: from synthesized polymer and azopolymer materials doped with photoactive agents; from chalcogenide materials; and from composite materials. Different methodologies for determining optical constants were evaluated. During the last years, important results were obtained in the field of new materials based on layers of chalcogenide glasses and azopolymers, new methods of creating diffraction-enhanced structures and others. During 2015, he managed a project based on national contract No. C-02-698/IFA "Elaboration of new recording media based on azopolymers", and an international project No. 080-208 "Formation of diffraction-enhanced structures based on azopolymers"."

PARTICIPATION IN NATIONAL AND INTERNATIONAL SCIENTIFIC PROJECTS

Scientific Researcher of the National State project ANCD 20.80009.5007.03 "Dispozitive fotovoltaice și fotonice cu elemente active din noi materiale calcogenice obținute prin tehnologii economic accesibile", IAP, Chisinau, Moldova

2020-2023

Scientific Researcher of the Bilateral Moldavian-Belorussia project ANCD 19.80013.50.07.04A/BL "Design and developments of optical vortices on the azopolymers thin films for biomedicine", IAP, Chisinau, Moldova

2019-2020

Scientific Researcher of H2020-TWINN-2015 Project 687328 — HOLO "Boosting the scientific excellence and innovation capacity in digital holographic microscopy of the Institute of Applied Physics of the Academy of Sciences of Moldova", IAF, ASM, Chisinau, Moldova
Coordinator of CSSDT-STCU 6098 project "Design and development diffractive optical elements based on azopolymers for application in biophotonics and optoelectronics", IAP, Chisinau, Moldova

2016-2018

Scientific Researcher of the National Transfer Technology project "Printing and identification of protective quasiholographic label on precious metals articles", IAF, ASM, Chisinau, Moldova

2013-2015

Optical software skills

Programming in LabVIEW, MatLab, Gwyddion

ADDITIONAL INFORMATION

Recent publications

- Paiuk, O.; Meshalkin, A.; Stronski, A.; Achimova, E.; Losmanschii, C.; Botnari, V.; Korchovyi, A.; Popovych, M. Direct magnetic and surface relief patterning using carbazole-based azopolymer. ***Phys Chem Solid State.*** 2023, 24(1), 197—201. Doi: 10.15330/pcss.24.1.197-201.
- Porfirev, A.; Khonina, S.; Ivliev, N.; Meshalkin, A.; Achimova, E.; Forbes, A. Writing And Reading With The Longitudinal Component of Light Using Carbazole-Containing Azopolymer Thin Films. ***Sci Rep***. 2022, 12, 3477-1—3477-12. Doi: 10.1038/s41598-022-07440-9.
- Paiuk, O.; Meshalkin, A.; Stronski, A.; Achimova, E.; Losmanschii, K.; Korchovyi, A.; Denisova, Z.; Goroneskul, V.; Oleksenko, P. Direct Surface Patterning Using Carbazole-Based Azopolymer. În: ***ICNBME 2021, IFMBE Proceedings 87, 2022***. 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, November 3–5, 2021, Chisinau, Moldova, p. 117—123. Doi: 10.1007/978-3-030-92328-0_16.
- Achimova, E.; Abaskin, V.; Cazac, V.; Prisacar, A.; Meshalkin, A.; Loshmanschi, C. The Anisotropy of Light Propagation in Biological Tissues. În: ***ICNBME 2021, IFMBE Proceedings 87, 2022***. 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, November 3–5, 2021, Chisinau, Moldova, p. 149—156. Doi: 10.1007/978-3-030-92328-0_20.
- Losmanschii, C.; Achimova, E.; Abashkin, V.; Botnari, V.; Meshalkin, A. Photoinduced Anisotropy in Azopolymer Studied by Spectroscopic and Polarimetric Parameters. În: ***ICNBME 2021, IFMBE Proceedings 87, 2022***. 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering, November 3–5, 2021, Chisinau, Moldova, p. 314—321. Doi: 10.1007/978-3-030-92328-0_42.
- Ivliev, N.A.; Podlipnov, V.V.; Khonina, S.N.; Loshmanskii, K.S.; Prisakar, A.M.; Abashkin, V.G.; Meshalkin, A.Yu.; Akimova, E.A. Single- and Double-Beam Optical Formation of Relief-Phase Diffraction Microstructures in Carbazole-Containing Azopolymer Films. ***Opt Spectrosc***. 2021, 129(4), 489—494. Doi: 10.1134/S0030400X21040111.
- Melnikova, E.A.; Gorbach, D.V.; Rushnova, I.I.; Kabanova, O.S.; Slusarenko, S.S.; Tolstik, A.L.; Losmanschii, C.; Meshalkin, A.; Achimova, E. Optical Vortices Generation by Azopolymeric Relief Gratings. ***Nonlinear Phenom Complex Syst***. 2021, 24(2), 104—111. Doi: 10.33581/1561-4085-2021-24-2-104-111.
- Porfirev, A.; Khonina, S.; Meshalkin, A.; Ivliev, N.; Achimova, E.; Abashkin, V.; Prisacar, A.; Podlipnov, V. Two-step maskless fabrication of compound fork-shaped gratings in nanomultilayer structures based on chalcogenide glasses . ***Opt Lett***. 2021, 46(13), 3037—3040. Doi: 10.1364/OL.427335.
- Sergeev, S.A.; Meshalkin, A.Y.; Iovu, M.S. Diffraction Structures Formed by Two Crossed Superimposed Diffraction Gratings. ***Surf Eng Appl Elect***. 2021, 57(2), 207—216. Doi: 10.3103/S1068375521020095.
- Losmanschii, C.; Achimova, E.; Abashkin, V.; Meshalkin, A.; Prisacar, A. Comparative characteristics of azopolymers: synthesis, optical and recording properties. În: ***2020 International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT), IEEE Xplore: 2020, Samara, Russia***, p. 1—4. Doi: 10.1109/ITNT49337.2020.9253188.
- Meshalkin, A.; Losmanschii, C.; Cazac, V.; Achimova, E.; Podlipnov, V. Analysis of diffraction efficiency of phase gratings in dependence of grooves number. În: ***2020 International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT), IEEE Xplore: 2020, Samara, Russia***. , p. 1—4. Doi: 10.1109/ITNT49337.2020.9253317.
- Shoydin, S.A.; Meshalkin, A.Yu.; Kovalev, M.S. Formfactor of a hologram on a chalcogenide glassy semiconductor and azopolymer. ***Opt Mater Express***. 2020, 10(8), 1819—1825. Doi 10.1364/OME.399017.
- Sergeev, S.A.; Iovu, M.S.; Meshalkin, A.Yu. Superimposed equally oriented diffraction gratings formed in As_2S_3 films. ***Chalcogenide Lett***. 2020, 17(1), 25—31 (IF: 0,977)
- Meshalkin, A.; Paiuk, O.; Achimova, E.; Stronski, A.; Abaskin, V.; Prisacar, A.; Triduh, G.; Korchovyi, A.; Oleksenko, P. Peculiarities of Surface Relief Grating Formation in Nanomultilayer Structures Based on As_2S_3–Se Chalcogenide Glasses. În: ***IFMBE Proceedings, V. 77, Springer, 2020,*** p. 111—115. Doi: 10.1007/978-3-030-31866-6_24.
- Achimova, E.; Abaskin, V.; Meshalkin, A.; Prisacar, A.; Loghina, L.; Vlcek, M.; Yakovleva, A. Polarization Holographic Recording on Photosensitive Polymers. În: ***IFMBE Proceedings, V. 77, Springer, 2020,*** p. 269—274. Doi: 10.1007/978-3-030-31866-6_53.