

Иван Владимирович Барсуков – младший научный сотрудник кафедры оптики ГГУ им. Ф. Скорины.

Николай Александрович Алешкевич – кандидат физико-математических наук, и.о. доцента кафедры оптики ГГУ им. Ф. Скорины.

Виктор Иннокентьевич Покаташкин – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Национального научно-исследовательского центра мониторинга озоносферы БГУ.

УДК 547.572:535.217

А.И. СТАНКЕВИЧ, В.В. МОГИЛЬНЫЙ

РЕЛЬЕФООБРАЗОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ, СОДЕРЖАЩИХ ФОТОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ АРОМАТИЧЕСКИЕ КЕТОНЫ

Photoreduction of aromatic ketones in polymeric matrices initiates a formation of surface photorelieves under thermal annealing. We have revealed that polymeric layers containing aromatic ketones of planar molecular structure (xanthone, anthrone) can demonstrate a transformation of positive photorelief to negative one. This phenomenon occurs at annealing temperatures close to vitrification temperature of polymeric matrix and improves a reproducibility of high spatial frequencies of periodic photorelieves.

Релаксационные рельефы образуются на поверхности фоточувствительных полимерных слоев под воздействием неоднородной деформации материала при термическом отжиге после экспонирования [1–3]. Технологическая простота получения фоторельефов позволяет рассчитывать на их применение для записи рельефно-фазовых голограмм и формирования других оптических элементов.

Поверхностные фоторельефы формируются в результате термоактивируемой релаксации неравновесных центров фотопродукта и его полимерного окружения в экспонированном материале. Для инициирования рельефообразования необходимо существенное изменение молекулярной геометрии при фотореакции. Оно достигается, в частности, изменением планарных молекулярных структур на объемные (фотодимеризация замещенных антраценов [1–3]) и раскрытием ненасыщенных связей (фотовосстановление ароматических кетонов [2]). Применение в рельефообразующих композициях фоточувствительных соединений, сочетающих названные свойства, способно повысить эффективность рельефообразования и чувствительность записи поверхностных фоторельефов.

Основными факторами, ограничивающими разрешение периодических релаксационных фоторельефов, являются возникающие в процессе отжига сдвиговые напряжения. Высокоэластичные полимерные матрицы позволяют повысить разрешение более чем на порядок, но способствуют развитию диффузии, вызывающей быструю деградацию рельефа [3]. Для получения устойчивых фоторельефов со значительной степенью разрешения необходимы материалы с высокой температурой стеклования, допускающие отжиг при близких к ней температурах и выше. К таким материалам относятся композиции фоточувствительных карбонильных соединений с полимерами, имеющими точку стеклования ~373 К.

Цель настоящей работы – повышение разрешения периодических релаксационных фоторельефов, возникающих в стеклообразных композициях на основе полиметилметакрилата (ПММА) с ароматическими кетонами пла-

нарной структуры в качестве фоточувствительных соединений в условиях высокотемпературного отжига.

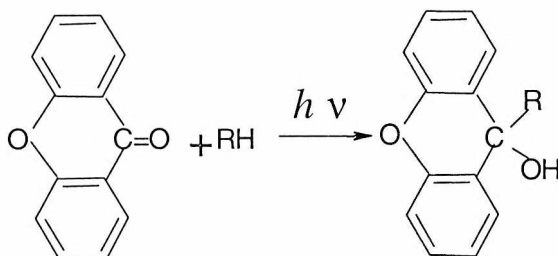
Материал и методика

Для эксперимента готовили полимерные слои толщиной 25–30 мкм на мире (период штрихов $d=20\text{--}80$ мкм) путем полива растворенных в хлороформе ингредиентов (ПММА + 9 мас. % кетона) с последующей сушкой в течение не более 24 ч при 293 К. Свежеприготовленные образцы экспонировали со стороны подложки в течение 1 ч лампой ДРШ-350 через фильтр УФС-6. Постфотолитный термический отжиг приводил к образованию периодических поверхностных фоторельефов. Толщину слоя, высоту рельефа и амплитуду его модуляции Δl определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Величину Δl считали положительной, если толщина экспонированной области превышала толщину неэкспонированной.

Результаты и их обсуждение

Некоторые ароматические кетоны обладают планарной структурой, а вступая в реакцию фотовосстановления, образуют неплоские молекулы – фотопродукты. К ним относятся ксантон (в композициях – КС) и антрон, общая планарность молекулы которых обеспечивается наличием мостиковой группы $-\text{O}-$ или $-\text{CH}_2-$ в ортоположениях по отношению к карбонильной группе. Бензофенон с незамкнутыми бензольными кольцами имеет неплоскую молекулу.

В результате акта фотовосстановления карбонильная группа кетонов превращается в спиртовую, увеличивая размеры молекулы. Возникающая



объемность фотопродуктов антрона и ксантона за счет потери планарности может создавать дополнительные по сравнению с бензофеноном напряжения в полимерном окружении.

Было установлено, что для всех трех кетонов в пределах температур порядка 340 К постфотолитный отжиг приводит только к положительным фоторельефам. Однако для композиции КС-ПММА повышение температуры отжига до 358 К вызывает инверсию фоторельефов, особенно для периодов меньше 40 мкм (рис. 1, кривые 1, 2). Для антрона и бензофенона при этом температурном режиме величины Δl положительны (рис. 2, кривые 1, 1'). Если температуру отжига поднять до 373 К (точка стеклования полимера), то инверсия фоторельефов для КС-ПММА происходит на всех пространственных частотах (рис. 1, кривые 3–5). Для композиций на основе бензофенона и антрона наблюдается уменьшение величин Δl (с небольшим обращением рельефа для антрона при малых периодах решетки, рис. 2, кривые 2, 2'). При температурном режиме, близком к точке стеклования, для КС-ПММА можно подобрать такое время отжига, когда амплитуда модуляции фоторельефа для периодов меньше 40 мкм практически постоянна (например, рис. 1, кривая 3). В этом случае можно добиться максимально возможного разрешения для этой композиции.

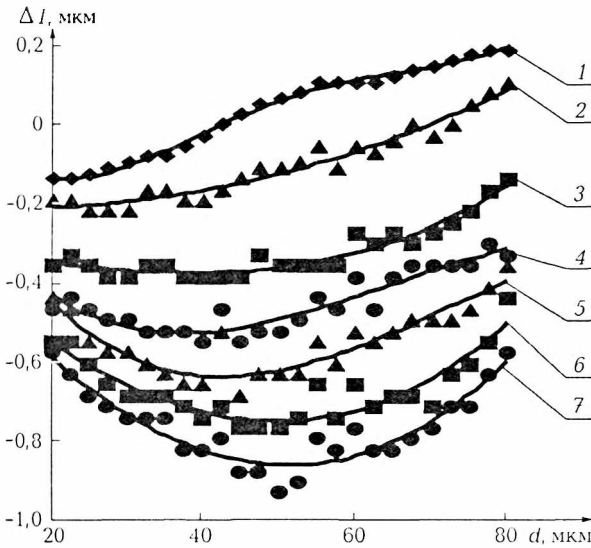


Рис. 1. Зависимость амплитуды фоторельефа для композиции КС-ПММА от пространственного периода. Отжиг при 358 К 10 мин (1) и 50 мин (2); отжиг при 373 К 10 мин (3), 1 ч (4), 2 ч (5), 4 ч (6) и 7 ч (7)

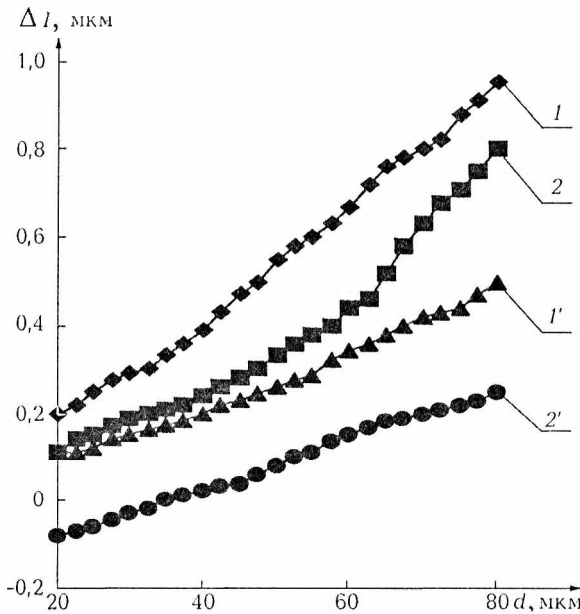


Рис. 2. Зависимость амплитуды фоторельефа для композиции бензофенон-ПММА (1, 2) и антрацен-ПММА (1', 2') от пространственного периода. Отжиг при 358 К 1 ч (1); отжиг при 373 К 1 ч (2)

Рассмотрим более детально изменение рельефа в процессе термического отжига слоев композиции КС-ПММА, для которой разрешение периодических релаксационных фоторельефов наилучшее. На рис. 3 представлена эволюция профиля периодического рельефа на поверхности пленок КС-ПММА для двух пространственных периодов (d): 80 и 20 мкм. После постфотолитного отжига в течение 10 мин при 358 К фоторельеф положителен для $d=80$ мкм, но уже отрицателен для $d=20$ мкм (рис. 3, кривые 1 и 1').

Продолжение нагревания пленок при 358 К и при 373 К приводит к инвертированию рельефа для всех пространственных периодов (рис. 3, кривые 2–4 и 2'–4'). Обращает на себя внимание тот факт, что по мере усадки экспонированного материала в неэкспонированных местах толщина слоя сначала незначительно возрастает, а затем также уменьшается (т. е. можно подобрать такой момент термического отжига, когда для малых периодов рельеф образуется только за счет усадки экспонированных участков поверхности). Для

больших периодов ($d=80$ мкм) усадка в основном происходит на границе свет – тень (рис. 3, кривые 2–4), для малых ($d=20$ мкм) профиль рельефа напоминает синусоиду. Градиент освещенности приводит к усадке материала до 0,6 мкм на границе свет – тень, тогда как в центре экспонированного участка эта величина составляет всего 0,2 мкм, т. е. в 3 раза меньше, чем на краях (рис. 3, кривая 4). По мере уменьшения пространственного пе-

риода мира границы зоны сближаются и взаимно усиливают влияние друг на друга. Это приводит к трансформации профиля рельефа от сложного (при больших периодах решетки d) к синусоидальному (при d меньше 30 мкм), что позволяет сохранять амплитуду рельефа при малых пространственных периодах и повышает разрешающую способность материала КС-ПММА.

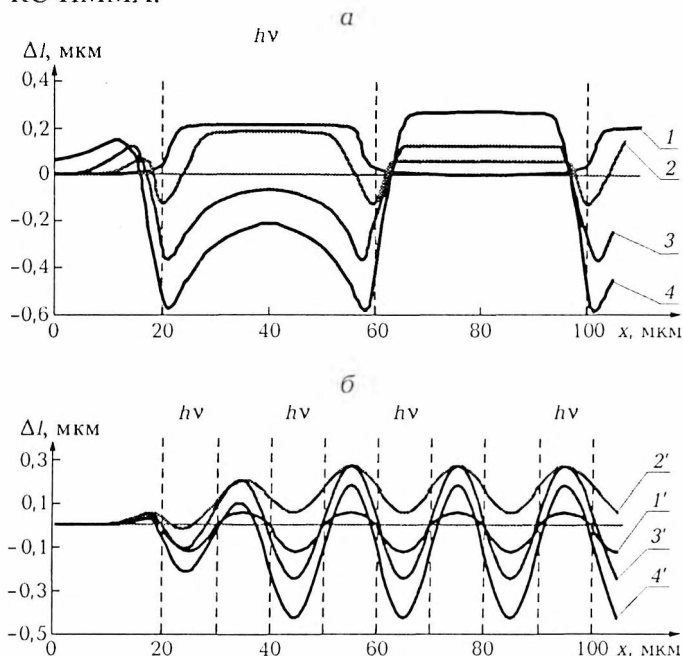


Рис. 3. Эволюция профиля периодического рельефа на поверхности композиции КС-ПММА для $d=80$ мкм – а (1–4) и $d=20$ мкм – б (1'–4').

Отжиг при 358 К 10 мин (1) и 50 мин (2); отжиг при 373 К 10 мин (3), 2 ч (4)

сле фотовосстановления различие во взаимодействии с растворителем становится еще сильнее, так как в полной мере проявляются особенности заместителей в бензольных кольцах. В экспонированных объемах молекулы кетонов превращаются в соответствующие спирты, и электроноакцепторные свойства карбонильной группы теперь не компенсируют электронодонорный эффект мостиковых групп $-\text{CH}_2-$ для фотопродукта антрона и $-\text{O}-$ для фотопродукта ксантона по сравнению с фотовосстановленным бензофеноном (причем электронодонорные свойства неподеленной пары p -электронов мостикового кислорода сильнее, чем у метиленовой группы).

Согласно электронным эффектам заместителей в ряду продуктов фотовосстановления бензофенона – антрона – ксантона, увеличивается способность образовывать π -комплексы с молекулами хлороформа. Для антрона и ксантона этот эффект усиливается искажением структуры молекулы после фотовосстановления, что способствует взаимодействию уже двух бензольных колец, расположенных под углом друг к другу, с молекулой растворителя. Чем больше степень фотопревращения ксантона, тем легче молекулы растворителя переходят от слабого комплексообразователя – кетона (в неэкспонированной области) к более сильному – спирту (в экспонированной области). Предположение о существенной роли растворителя в формиро-

Рассмотрим возможную причину различного поведения полимерных композиций при формировании фоторельефов, содержащих близкие по строению ароматические кетоны. В ряду бензофенон – антрон – ксантон увеличивается подача электронной плотности на бензольные кольца, усиливая способность молекул кетонов к взаимодействию через π -электроны с окружением (в том числе и с молекулами остаточного растворителя). По-

нии рельефа подтверждается отсутствием инверсии при экспонировании полимерной пленки с ксантоном, предварительно отожженной 5–6 ч при 373 К. При времени экспозиции, как и для неотожженного образца, величина Δl везде положительна и составляет всего 0,15–0,2 мкм для $d = 80$ мкм, быстро падая по мере уменьшения пространственного периода решетки.

Поскольку десорбция хлороформа является одним из ключевых моментов при образовании рельефов с большой амплитудой, мы проследили за потерей массы одинаковых по площади и толщине экспонированных и неэкспонированных полимерных пленок при различных температурах. Было установлено, что десорбция хлороформа при постоянной температуре близка к экспоненциальной. По известным величинам Δm для ряда временных значений рассчитали конечное изменение массы образца для трех температур (таблица). Как видно из приведенных в таблице данных, при комнатной температуре экспонированные образцы теряют меньше хлороформа, чем неэкспонированные. Причем наименьшее изменение массы наблюдается для композиции, содержащей ксантон. При температуре, близкой к точке кипения хлороформа, потеря массы для всех образцов примерно одинакова (небольшое отставание все еще заметно для композиции, содержащей ксантон и подвергшейся экспонированию). При достижении точки стеклования полимера изменение массы для экспонированного образца с ксантоном превышает эту величину для неэкспонированного, что свидетельствует об удержании части растворителя фотовосстановленными молекулами ксантона.

Десорбция хлороформа из полимерных композиций

ПММА, содержащий ароматический кетон	Рассчитанное изменение массы (мг) при различных значениях T		
	293 К	339 К	375 К
Ксантон (фотоэкспонированный)	0,56	1,40	2,50
Антрацен (фотоэкспонированный)	0,73	1,54	2,27
Бензофенон (фотоэкспонированный)	1,24	1,51	1,96
Ксантон	1,85	1,71	2,21
Антрацен	1,72	1,52	2,19
Бензофенон	1,86	1,51	1,93
Без добавки кетона (фотоэкспонированный)	1,73	1,71	2,03
Без добавки кетона	1,82	1,53	1,98

Влияние хлороформа на рельефообразование заключается в следующем. При температурах постфотолизного отжига, которые значительно ниже точки стеклования и температуры кипения растворителя, хлороформ лучше десорбируется из неэкспонированных участков и частично мигрирует к экспонированным. Приток молекул хлороформа усиливает релаксацию полимерной матрицы, происходит относительное поднятие поверхности пленки. Однако при приближении температуры к точке стеклования полимера (в более пластифицированных областях она, естественно, ниже) подвижность растворителя увеличивается и он интенсивно испаряется. В полимерной матрице образуются дополнительные кластеры свободного объема, материал, находясь в высокоэластичном состоянии, быстро релаксирует – происходит усадка слоя вплоть до инверсии рельефа.

Таким образом, для повышения разрешения периодических релаксационных фоторельефов в стеклообразных композициях ароматических кетонов и ПММА термический отжиг для свежеприготовленных образцов, содержащих остаточный растворитель, необходимо проводить вблизи точки

стеклования полимера, что приводит к инверсии фоторельефов. Возникающие в процессе экспонирования фотопродукты в этом случае способны инициировать формирование поверхностных фоторельефов и удерживать хлороформ при низких температурах. Десорбция растворителя вблизи точки стеклования полимера способствует инвертированию фоторельефа для композиции КС-ПММА, позволяя стабилизировать модуляцию амплитуды для малых периодов. После удаления растворителя матрица становится более жесткой, препятствуя диффузии фотопродуктов и деградации рельефов.

1. Могильный В.В., Грицай Ю.В. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. № 24. С. 66.

2. Mogilny V.V., Gritsai Y.V., Lazareva A.M. // Proceed. SPIE. 1996. Vol. 2890. P. 64.

3. Могильный В.В., Грицай Ю.В., Ковалев С.В. // Журн. техн. физ. 1999. Т. 69. № 8. С. 79.

Поступила в редакцию 09.06.2003.

Александр Ильич Станкевич – старший научный сотрудник кафедры физической оптики.

Владимир Васильевич Могильный – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической оптики.

УДК 537.311.33

Ю.А. БУМАЙ, М.Г. ЛУКАШЕВИЧ, Д.А. СКРИПКА

МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ СЛАБО РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО ГЕТЕРОПЕРЕХОДА GaAs – AlGaAs

Weak localization and electron-electron interaction processes in two dimensional electron (2D) gas of single GaAs – AlGaAs heterojunction with two occupied quantum subbands have been studied using low temperature transport measurements. The transport characteristics have been interpreted within the model with two conductive layers corresponding to 2D and 3D electron gasses. The effects of weak localization on transport properties of two-dimensional (2D) electron gas in low magnetic fields and electron-electron interaction in large ones have been observed.

Изучение электронных систем пониженной размерности в последнее десятилетие превратилось в ведущее направление физики конденсированного состояния вещества. Электронные свойства двумерных систем на основе полупроводниковых гетеропереходов, широко используемых при производстве ряда приборов, являются предметом активных экспериментальных и теоретических исследований [1–6]. Применение техники селективного легирования повышает подвижность двумерных носителей заряда [1], поскольку они отделены от доноров, что позволяет значительно увеличить рабочие частоты приборов на их основе. Вместе с тем даже слабое разупорядочение двумерного электронного газа приводит к проявлению эффектов слабой локализации и усилению роли электрон-электронного взаимодействия [2–5]. Эти эффекты, а также присутствие крупномасштабных флуктуаций потенциала в двумерном канале приводят к существенному изменению электрических характеристик электронных систем пониженной размерности.

Материал и методика

Гетероструктуры были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на полуизолирующих подложках из арсенида галлия с использованием селективного легирования кремнием и состояли из нижнего нелегированного активного слоя GaAs толщиной 500 нм, нелегированного $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$