DAUGAVPILS UNIVERSITĀTE DABASZINĀTŅU UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE

Maģ. inž. Andrejs Gerbreders

AMORFO HALKOGENĪDU FOTOREZISTU IZSTRĀDE UN IZPĒTE

Promocijas darba kopsavilkums

Rīga – Daugavpils, 2010.

Saturs	
Darba struktūra	
Izmantotie saīsinājumi un abreviatūras	
Pētījuma aktualitāte	
Promocijas darba mērķis un uzdevumi	4
Darba mērķis:	4
Darba uzdevumi:	4
Halkogenīdu fotorezistu iegūšana un pētīšanas metodes	5
Fotorezistu izpētes rezultāti	7
Promocijas darba tēzes	
Secinājumi	
Hipotēzes un tālāku pētījumu perspektīva	
Tehnoloģiskie aspekti	
Publicēto darbu saraksts	
Publikācijas:	
Konferences:	
Pateicības	
Izmantotās literatūras saraksts	

Saturs

Darbs izpildīts Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūtā un Daugavpils Universitātes G. Liberta Inovatīvas Mikroskopijas Centrā, laika posmā no 2007. g. līdz 2010. g. Darba zinātniskais vadītājs: Dr. phys Jānis Teteris.

Darba struktūra

Promocijas darbs sastāv no ievada, promocijas darba mērķiem un uzdevumiem, tēzēm, eksperimentālās iekārtas un pētāmo objektu metožu apraksta, darba rezultātiem, un citētās literatūras, kā arī autora publicēto darbu saraksta. Darba pielikumā – starptautiskos izdevumos par promocijas tēmu publicēto rakstu kopijas.

Darba apjoms 47 lpp, 35 zīmējumi. Citētās literatūras sarakstā 62 nosaukumi.

Izmantotie saīsinājumi un abreviatūras

UV – ultravioletais

IS-infrasarkanais

HSP - halkogenīdu stiklveida pusvadītāji

DR-1 – Disperse Red 1

PMMA - polimetilmetakrilāts

PVA - polivinilacetāts

PVB/PVA/PVS - poli(vinilbutirāļa- vinilacetāta-vinilspirta) kopolimērs

ASM – atomspēku mikroskops

DE – difrakcijas efektivitāte

Pētījuma aktualitāte

Procesi, kas notiek halkogenīdu kārtiņās gaismas iedarbībā, tiek aktīvi pētīti jau vairāk nekā 40 gadus [1, 2]. Daudzas parādības, piemēram, reversīvas fāzu pārejas, reljefa rašanās pēc kodināšanas, caurspīdīgums IS spektra daļā, ļāvušas radīt ierīces un tehnoloģiskus procesus, kas tiek plaši pielietoti ikdienas dzīvē (DVD diski, hologrammas, difrakcijas elementi, IS viļņvadi u.c.).

Taču mūsdienu zinātniskās tehnikas attīstības līmenis ļauj radīt materiālus un veikt to izpēti molekulārā līmenī (ASM, mikroanalīze). Tā, piemēram, uz halkogenīdu bāzes izgatavoto fotorezistu izšķirtspēja ir apmēram 30 nm, ja izmanto ultravioleto starojumu, elektrona starus un ASM litogrāfiju [3, 4]. Tas ļauj As-S-Se, As₂S₃ un citus savienojumus izmantot kā fotorezistus nanostrukturētu virsmu radīšanai. Šim nolūkam nepieciešams izstrādāt fotorezista uzklāšanas, optiskā vai elektronu staru ieraksta un kodināšanas tehnoloģijas. Tādēļ neapšaubāmi aktuāls ir promocijas darbā piedāvātais 150 nm perioda nanorežģu imersijas ieraksta paņēmiens.

Lāzerstarojums, kam piemīt liela elektriskā lauka intensitāte, mijiedarbojoties ar vielu, var ierosināt vielas pārvietošanos un radīt virsmas reljefu. Lai īstenotu šādu procesu, jābūt spēkā vismaz diviem nosacījumiem: a) vielas matricai jābūt pietiekami plastiskai, lai atomi, ar kuriem mijiedarbojas lāzerstarojums, varētu viegli pārvietoties; b) vielai jābūt gaismas jutīgai, t.i., gaismas iedarbībā vielā jānotiek izmaiņā (saišu pārraušana, daļiņu koagulācija, vielas pārnese utt.). Tādu vielu, mūsuprāt, var radīt, t.i., izveidot kompozītmateriālu uz zināmu gaismas jutīgu savienojumu (piemēram, As₂S₃, spiropirāns u.c) un organiska polimēra matricas bāzes.

Ir skaidrs, ka gadījumā, ja tiks radīti kompozīti ar maināmām optiskajām īpašībām, kuri tieša lāzerstarojuma iedarbības rezultātā maina virsmas reljefu, tiks atklātas jaunas plašas iespējas tādu kompozītu izmantošanai optoelektronikas un optiskā ieraksta jomās.

Promocijas darba mērķis un uzdevumi

Darba mērķis:

Šī darba mērķis ir kompozītu fotorezistu iegūšana uz neorganisku halkogenīdu un organisku savienojumu bāzes, to optisko un virsmas īpašību izpēte redzamā un UV starojuma iedarbībā.

Darba uzdevumi:

1. Reljefu difrakcijas režģu iegūšana uz $As_{40}S_{15}Se_{45}$ sastāva, izmantojot dažādu viļņa garumu starojumu. Difrakcijas efektivitātes, spektrālās jutības un citu režģa parametru izpēte.

2. Kompozītu kārtiņu iegūšana uz As₂S₃ un organiskā polimēra Disperbyk 161 bāzes.

3. As₂S₃ un Disperbyk 161 kompozītu kārtiņu optisko un virsmas īpašību izpēte.

4. As₂S₃ un organisku gaismas jutīgu savienojumu (Disperse red 1, spiropirāns) organiskos polimēros (Disperbyk 161, PVA, PVB/PVA/PVS, PMMA) kompozītu kārtiņu iegūšana.

5. As₂S₃ un organisku gaismas jutīgu savienojumu (Disperse red 1, spiropirāns) organiskos polimēros (Disperbyk 161, PVA, PVB/PVA/PVS, PMMA) kompozītu kārtiņu optisko un virsmas īpašību izpēte.

Halkogenīdu fotorezistu iegūšana un pētīšanas metodes

Vakuumuzputināšanas metode uz dažādām pamatnēm ir tradicionāls paņēmiens "tīru" halkogenīdu fotorezistu iegūšanai. To nosaka fakts, ka alternatīvas metodes, piemēram, katoda uzputināšana, elektronu staru iztvaicēšana, sprādzieniztvaicēšana, ķīmiskās un elektrolītiskās nosēdināšanas metodes, neļauj iegūt optiski homogēnas kārtiņas, vai arī tās ir pārāk dārgas un sarežģītas [9]. Vakuumuzputināšana balstās uz uzputināmā materiāla daļiņu plūsmas radīšanu, tās virzīšanu un substrāta virsmu un šo daļiņu kondensāciju. Process ietver vairākus posmus: uzputināmās vielas vai materiāla pāreja no kondensētas fāzes gāzveida stāvoklī, gāzveida fāzes molekulu pārnese uz pamatnes virsmu, to kondensācija uz virsmas, aizmetņu veidošanas un augšana, kārtiņas veidošanās [36, 37].

Pētījumiem tika izvēlēts fotorezists, kura sastāvs atbilst formulai $As_{40}S_{15}Se_{45}$. Fotorezists tika iegūts ar kondensācijas metodi uz stikla pamatnes pēc iztvaicēšanas vakuumā (~ $5x10^{-6}$ Torr). Pirms tam uz substrāta ar to pašu metodi tika uzklāts 100 - 300 nm biezs metāliskā hroma adhēzijas slānis. Fotorezista kārtiņas biezums kopā ar adhēzijas slāni bija 1,7-2,5 µm.

Pašlaik eksistē divi pamatpaņēmieni, kā uz pamatnes iegūt optisko kompozītu kārtiņas uz halkogenīdu un polimēru bāzes. Par vienu no tiem var uzskatīt iepriekš aprakstīto termiskās uzputināšanas metodi. Otrs ir kārtiņu iegūšana no šķīdumiem.

Polimēru uzputināšana vakuumā detalizēti aprakstīta avotā [38]. Saskaņā ar šiem datiem uzputināšanas procesā notiek daļēja polimēra sabrukšana. Tā kā sistēmas polimērs-halkogenīds struktūra ir nepietiekami izpētīta, tika nolemts nesarežģīt eksperimentu ar papildus faktoru (polimēra sabrukšanu) un palikt pie kompozītu iegūšanas no šķīdumiem metodes.

Arsēna sulfīds As₂S₃ tika izšķīdināts N,N-dimetilformamīda un dietilamīna (attiecīgi 90 un 10 masas %) maisījumā. Šķīdināšana notika vairākas dienas koniskā kolbā istabas temperatūrā. Iegūtais 10 % (masas) arsēna sulfīda šķīdums tika samaisīts ar materiālu Disperbyk 161, kas ir 30 % (masas) polimēra šķīdums metoksipropilacetāta un butilacetāta (attiecīgi 6÷1) maisījumā tādas attiecībās, ka pēc izžāvēšanas As₂S₃ saturs polimērā bija 28, 40, 50 un 60 %.

Kā substrāts tika izmantotas stikla un kvarca plāksnītes, kas iepriekš tika notīrītas ar acetonu un attaukotas ar 3 % NaOH šķīdumu. Lai uzlabotu slapināšanu, pirms uzklāšanas arsēna sulfīda un polimēra šķīdumu maisījumam tika pievienota virsmas aktīva viela VAV (līdz 0,01 masas %). Pagatavotie šķīdumi tika uzklāti uz pamatnes ar aplikatora palīdzību, šķidruma slāņa biezums bija 30, 60, 90 un 120 μm. Plāksnītes tika žāvētas 303 K temperatūrā 40 minūtes. Gatavās fotorezista plāksnītes līdz eksperimentam glabājās tumšā vietā.

Fotohromi Disperse Red 1 un spiropirāns tika izšķīdināti attiecīgi N,N-dimetilformamīdā un hloroformā, iegūstot 5 % koncentrācijas šķīdumus. Pēc attiecīgo šķīdumu samaisīšanas un uzklāšanas uz pamatnes ar aplikatora palīdzību, tika iegūtas kompozītu kārtiņas, kuru sastāvs un komponentu koncentrācija parādīta 1. tabulā.

Kompozīta kārtiņas sastāvs	Kārtiņas biezums,	Sistēmā izmantotie šķīdinātāji	Žāvēšanas	s režīms
	μm		Temperatūra, K	laiks, min
35 % As ₂ S ₃ + 5 % DR-1 polimērā Disperbyk 161	3,0-4,0	N,N- dimetilformamīds Dietilamīns Metoksipropilacetāts Butilacetāts	423	180
5 % DR-1 polimērā Disperbyk 161	3,0-5,0	N,N- dimetilformamīds Metoksipropilacetāts Butilacetāts	423	180
5 % spiropirāna polimērā PVA	4,0-9,0	Hloroforms	423	30
1 % spiropirāna polimērā PVB/PVA/PVS	3,8-4,2	Hloroforms	423	30
5 % spiropirāna polimērā PVB/PVA/PVS	4,0-9,0	Hloroforms	423	30
5 % spiropirāna polimērā PMMA	4,0-9,0	Hloroforms	423	30
1 % As ₂ S ₃ + 5 % spiropirāna polimērā PVA	4,0-9,0	N,N-dimetilformamīds Dietilamīns Hloroforms	423	30

1. tabula. Fotohromus saturošu kompozītu kārtiņu raksturlielumi.

Šajā darbā kompozītu fotorezistu kārtiņu pētīšanai tika izmantotas sekojošas metodes:

- Kārtiņas biezuma noteikšana ar profilometra palīdzību
- Materiāla caurlaidības (absorbcijas) spektra noteikšana
- Noteikta viļņa garuma gaismas caurlaidības izmaiņas atkarības no laika noteikšana

• Kārtiņas virsmas reljefa veidošana un izpēte pēc apstarošanas ar noteiktu viļņa garumu caur cilindrisku lēcu

- Atsevišķu kārtiņas apgabalu mikroanalīze
- Izpēte ar ASM
- Hologrāfiskā izpētes metode.

Fotorezistu izpētes rezultāti

Šajā darbā aprakstīti halkogenīdu fotorezistu izpētes trīs eksperimentālie bloki.

Pirmajā eksperimentālajā blokā tika pētīta fotorezista $As_{40}S_{15}Se_{45}$ spektrālā jutība, ierakstot tajā difrakcijas režģi ar periodu 0,84 µm ar 325 – 633 nm diapazona ierakstošā starojuma palīdzību. Pēc ieraksta tika veikta režģu kodināšana un to difrakcijas efektivitātes mērīšana. Izmantojot šajos mērījumos iegūtos rezultātus, konstruētas līknes, kas raksturo transmisijas (1. att.) un atstarošanas (2. att.) DE atkarību no ekspozīcijas. Spektrālā jutība noteikta kā atstarošanas DE atkarības no ekspozīcijas līknes nolieces leņķa attiecībā pret OX asi (3. att.).

Ar ASM veikto pētījumu rezultātā noskaidrota difrakcijas efektivitātes atkarība no hologrammas reljefa dziļuma un formas.

Hologrammas ieraksts veikts ar dažādu ierakstošā starojuma polarizāciju.



1.attēls. Fotorezistā As₄₀S₁₅Se₄₅ ar dažāda viļņa garuma lāzerstarojumu ierakstītu difrakcijas režģu transmisijas difrakcijas efektivitātes maksimālās vērtības pirms un pēc kodināšanas. Hologrammu nolasīšana veikta Brega leņķī ar 670 nm lāzerstarojumu.



2. attēls. Ar dažāda viļņa garuma lāzerstarojumu As₄₀S₁₅Se₄₅ kārtiņā ierakstītu režģu (periods 0,84 μ m) atstarošanas difrakcijas efektivitātes atkarība no ekspozīcijas. Papildinājumā parādītas difrakcijas efektivitātes maksimumu vērtības atkarībā no ierakstošā starojuma viļņa garuma. Hologrammas nolasīšana veikta pēc kodināšanas Brega leņķī ar 442 nm lāzerstarojumu.

Galvenie eksperimenta rezultāti:

- Transmisijas hologrammu $As_{40}S_{15}Se_{45}$ kārtiņās 325-633 nm diapazonā DE palielinās 200 reizes, palielinoties ierakstošā starojuma viļņa garumam (0,04 % ierakstot ar 325 nm lāzerstarojumu un 7,36 % ierakstot ar 633 nm lāzerstarojumu).
- Kodināšanas rezultātā pētāmajam diapazonam notiek DE palielināšanās (230 reizes mērot ar 325 nanometriem un tikai 3,3 reizes mērot ar 633 nm). Atstarojošajām hologrammām



3. attēls. Fotorezista As₄₀S₁₅Se₄₅ spektrālās jutības grafiks.

maksimālā DE vērtība (15 %) tiek novērota pie ierakstošā starojuma viļņa garuma 488 nm.

• Atstarojošo hologrammu maksimālajai DE atbilst maksimālais reljefa dziļums 132 nm (4. att.).

• Atstarojošo hologrammu maksimālā DE rodas pie ierakstošo staru s-s, p-p un cirkulārās (vienā virzienā) polarizācijas.

Otrajā eksperimentālajā blokā tika pētīta DE atkarība no kodināta režģu perioda un arī



4. attēls. As₄₀S₁₅Se₄₅ kārtiņās ar 488 nm lāzeru ierakstītu režģu difrakcijas efektivitātes (zils) un to reljefa augstuma (zaļš) atkarības no ierakstošā starojuma ekspozīcijas grafiks un režģu ASM attēlojumi grafikā norādītajos punktos.



5. attēls. Difrakcijas režģa ar 130 nm periodu ASM attēls un reljefa augstums papildinājumā.

tika ierakstīts hologrammas ar periodu 130 nm ar imersijas metodi. Eksperimenta rezultātā tiek paradīts, ka:

• Imersijas ieraksta metodes un 325 nm viļņa garuma starojuma izmantošana ļauj uz $As_{40}S_{15}Se_{45}$ kārtiņām iegūt nanostrukturētas virsmas ar periodu no 130 nm (5. att.) un reljefa dziļumu 30 – 70 nm.

• Iegūta atstarošanas DE 5 un 13 % režģiem ar periodiem attiecīgi 130 un 226 nm.

Trešais eksperimentu bloks veltīts kompozītu fotorezistu iegūšanai uz arsēna sulfīda un organisko polimēru bāzes, pievienojot arī gaismjutīgus savienojumus.

Kompozītu kārtiņas As₂S₃-Disperbyk 161 tika iegūtas uz stikla pamatnēm, uzklājot iepriekš samaisītus arsēna sulfīda un komercprodukta Disperbyk 161 šķīdumus. Arsēna sulfīda polimēra kompozīti būtībā ir =As-S- ķēžu fragmentu cieti šķīdumi polimēru matricā.

Tika noteikti dažāda sastāva (6. att.) un biezuma kompozītu kārtiņu caurlaidības spektri, kā arī novērtētas spektra izmaiņas, kārtiņas apgaismojot.

Ir zināms [23, 34, 35], ka, gaismai iedarbojoties uz kopolimēra DR1-PMMA kārtiņām, veidojas reljefs. Tiek pieņemts, ka tādas parādības mehānisms pamatojas uz polarizētas gaismas elektriskā lauka mijiedarbību ar fotohroma molekulu dipoliem, kā rezultātā molekulas no apgaismotajiem apgabaliem pārvietojas uz neapgaismotajiem.

Var pieņemt, ka kompozītmateriāls, kas bez fotohroma (DR1) molekulām satur arī arsēna sulfīdu, gaismas iedarbībā var veidot reljefu virsmu, pie tam tādu kompozītu gaismas jutības spektrālais apgabals paplašinās no ultravioletā līdz infrasarkanajam apgabalam.



6. attēls. Kompozīta kārtiņas As₂S₃ - Disperbyk 161 caurlaidības spektri atkarībā no arsēna sulfīda koncentrācijas.

Darba gaitā tika iegūtas kompozītu kārtiņas, kurās kā fotohroms bija izmantots DR1, kā polimēru matrica - Disperbyk 161, kam pievienots arsēna sulfīds. Izpētīti šo kārtiņu caurlaidības spektri un to izmaiņas, kārtiņas apgaismojot.

Kā fotohroms tika izmantots arī spiropirāns PVA, PMMA polimēros un PVB/PVA/PVS kopolimēru ar 1 % arsēna sulfīda piedevu un bez tā.

Tika iegūti sekojoši rezultāti:

 Gaismas iedarbība uz kārtiņām rada optiskās caurlaidības samazināšanos (līdz 70 %) un nelielu absorbcijas malas nobīdi 300 – 400 nm intervālā.

Gaismas stara iedarbības vietā uz As₂S₃ - Disperbyk 161 kārtiņām rodas telpiski veidojumi ar diametru līdz 15 μm.

• Gaismas iedarbība uz DR1 - Disperbyk 161 kārtiņām rada absorbcijas malas nobīdi



7. attēls. Virsmas reljefa raksturs kārtiņām, kuru sastāvs ir 40 % As₂S₃ polimērā Disperbyk 161 (1) un 5 % DR-1 + 35 % As₂S₃ polimērā Disperbyk 161 (2) pēc apstarošanas ar 532 nm lāzerstarojumu caur cilindrisku lēcu.

uz spektra īsāko viļņu apgabalu.

 Spiropirānu saturoši kompozīti, neatkarīgi no polimēra dabas un līdz 1 % As₂S₃ esamības tajos, uzrāda absorbcijas joslas veidošanos, UV starojuma iedarbībā, ar maksimumu 550 – 600 nm apgabalā.

Tāpat arī tika izpētītas kompozītu kārtiņu virsmas reljefa izmaiņas starojuma iedarbībā, tai skaitā hologrāfisko režģu ieraksta laikā. Lai iegūtu kvantitatīvus kompozītu kārtiņu virsmas reljefa izmaiņu rezultātus, kārtiņas tika apstarotas ar 532 nm viļņa garuma starojumu caur cilindrisku lēcu. Pēc tam ar profilometru veikta virsmas reljefa mērīšana (7. att.).

Konstatēts, ka:

• Fokusētas gaismas iedarbībā uz kārtiņas 40 % As_2S_3 - Disperbyk 161 virsmas rodas reljefs "iedobe", kura dziļums ir 30 – 50 nm pie ekspozīcijas 20 – 30 kJ/ cm².

• Fokusētas gaismas iedarbībā uz kārtiņas 5 % DR1 - 35 % As_2S_3 - Disperbyk 161 virsmas rodas reljefs "izcilnis", kura augstums ir 50 – 800 nm pie ekspozīcijas vērtībām no 3 – 40 kJ/cm².

• Kompozīta $(As_2S_3)_x$ (Disperbyk 161)_{100-x} kārtiņās pie 15 $\leq x \leq 60$ veikts difrakcijas režģa ieraksts ar periodu 1 µm un DE līdz 7 %.

Hologrāfiskā ieraksta rezultātā kārtiņās (As₂S₃)₄₀(Disperbyk 161)₆₀ un (Disperse Red 1)₅(As₂S₃)₃₅(Disperbyk 161)₆₀ rodas virsmas reljefa režģis ar augstumu 15-20 nm (8. att.).



8. attēls. Virsmas reljefa ASM attēls pēc hologrāfiskā ieraksta ar 532 nm lāzerstarojumu kārtiņās 40 % As₂S₃ - Disperbyk 161 (zils) un 5 % DR-1 + 35 % As₂S₃ - Disperbyk 161 (dzeltens) bez selektīvās kodināšanas. Ekspozīcija 3 kJ/cm², kārtiņas biezums apmēram 5 μ m.



9. attēls. Hologrammas transmisijas difrakcijas efektivitātes maksimumu atkarība no ierakstošā stara intensitātes (nolasīšana veikta ar 532 nm lāzerstarojumu) dažāda sastāva spiropirānu saturošām kompozītu kārtiņām, kas iepriekš apstarotas ar 375 nm lāzerstarojumu. Ierakstošais lāzerstarojums - 532 nm.

Gaismas jutīgā savienojuma spiropirāna izmantošanu darbā nosaka pieņēmums, ka uz spiropirāna – polimēra kompozītu kārtiņām var parādīties virsmas reljefs. Šī pieņēmuma pamatā ir fakts, ka spropirānam ir diezgan liela atšķirība starp atvērtās (apgaismotās) un slēgtās (neapgaismotās) izomēru formas dipolu momentiem [21]. Taču pāreja no vienas formas uz otru notiek pie ekspozīcijas vērtībām līdz 0,36 J/cm², bet pie tādas ekspozīcijas polimēru matricas modifikācija ar reljefa veidošanos nenotiek. Tādēļ tika mēģināts hologrāfisko ierakstu veikt ar diviem paņēmieniem:

• Tiešais hologrāfiskais ieraksts ar 325 nm lāzerstarojumu. Tika parādīta DE atkarība no ekspozīcijas spiropirāna kārtiņām dažādu polimēru matricās. Matricas izvēli nosaka spiropirāna savietošana ar atbilstošu polimēru, lai izveidotu optiski homogēnas kompozītu kārtiņas. Jāatzīmē salīdzinoši nelielā ekspozīcijas vērtība (0,5 J/cm²), kas nepieciešama 7 % DE iegūšanas kārtiņā ar 5 % spiropirāna satura polimērā PVB/PVA/PVS.

 Hologrāfiskais ieraksts fotomerocianīna formā (fotomerocianīna forma ir spiropirāna atvērtā izomēra modifikācija, kas rodas slēgto formu apstarojot ar UV starojumu) (9. att.).

Promocijas darba tēzes

 Hologrammu maksimālās difrakcijas efektivitātes lielumu As₄₀S₁₅Se₄₅ kārtiņās nosaka ierakstošā starojuma viļņa garums un ekspozīcija un difrakcijas režģa dziļums. 2. Hologrammu ieraksta imersijas metodes izmantošana ļauj iegūt nanostrukturētas virsmas (130 nm).

3. Uz halkogenīdu savienojumu, organisku polimēru un organisku krāsvielu bāzes iespējams iegūt divu un trīskomponentu optiski homogēnas gaismas jutīgas kārtiņas.

Secinājumi

1. Transmisijas hologrammu difrakcijas efektivitāte As₄₀S₁₅Se₄₅ kārtiņās palielinās apmēram 200 reizes, pieaugot ierakstošā viļņa garumam (325 – 633 nm diapazonā). Kodināšanas rezultātā iegūtajām virsmas reljefa refleksijas hologramām maksimālā DE (15 %) tiek novērota pie ierakstošā starojuma viļņa garuma 488 nm un reljefa dziļums 132 nm.

2. Ar 325 nm lāzera hologrāfisko ierakstu, izmantojot imersijas metode, As₄₀S₁₅Se₄₅ kartiņas iegūts virsmas reljefs ar periodu 130 nm un reljefa dziļumu 23 nm.

3. Iegūti savienojumi $(As_2S_3)_x$ (Disperbyk 161)_{100-x} 15 $\leq x \leq 60$, kuru optiskās absorbcijas mala atrodas 370-500 nm intervālā atkarībā no kārtiņu sastāva un biezuma. Iegūti trīskomponentu savienojumi $(DR1)_5(As_2S_3)_{35}$ (Disperbyk 161)₆₀, kuru absorbcijas spektra mala atrodas 350-650 nm intervālā. Gaismas iedarbība uz $(As_2S_3)_x$ (Disperbyk 161)_{100-x} 15 $\leq x \leq 60$ un $(DR1)_5(As_2S_3)_{35}$ (Disperbyk 161)₆₀ kārtiņām rada absorbcijas malas nobīdi uz īsāko viļņu apgabalu 300-400 nm intervālā.

4. PVA, PVB/PVA/PVS un PMMA polimēru kompozītu kārtiņas, kas satur līdz 5 % spiropirāna un līdz 1 % As₂S₃ UV starojuma iedarbībā inducējas absorbcijas josla ar maksimumu 550 - 600 nm apgabalā.

5. Fokusētas gaismas mijiedarbībā uz $(As_2S_3)_{40}$ (Disperbyk 161)₆₀ kārtiņas virsmas rodas reljefs "iedobe", kas ir 30-50 nm dziļa (ekspozīcija 20 – 30 kJ/cm²), bet uz kārtiņu (Disperse Red 1)₅(As₂S₃)₃₅(Disperbyk 161)₆₀, rodas reljefs "smaile", kuras augstums ir no 50 līdz 800 nm pie ekspozīcijas vērtībām no 3 līdz 40 kJ/cm². Starojuma iedarbības rezultātā (As₂S₃)₄₀(Disperbyk 161)₆₀ kārtiņas apgaismotajā apgabalā notiek As un S koncentrācijas samazināšanās un skābekļa palielināšanās.

6. Kompozītu kārtiņās $(As_2S_3)_x$ (Disperbyk 161)_{100-x} pie 15 $\leq x \leq 60$ veikts difrakcijas režģa ieraksts ar periodu 1 µm un DE līdz 7 %. Hologrāfiskā ieraksta rezultātā $(As_2S_3)_{40}$ (Disperbyk 161)₆₀ un (Disperse Red 1)₅ $(As_2S_3)_{35}$ (Disperbyk 161)₆₀ kārtiņās rodas 15-20 nm dziļš virsmas reljefa režģis.

7. Spiropirānu saturošās kompozītu kārtiņās ar 325 nm lāzerstarojumu veikts tiešs hologrāfiskais ieraksts ar DE līdz 8 % (ekspozīcija 0,5 – 2 mJ/cm²). Iegūts reversīvs hologrāfiskais ieraksts spiropirānu saturošu kompozītu fotomerocianīna izomēru modifikācijā.

Hipotēzes un tālāku pētījumu perspektīva

Veikto pētījumu gaitā iegūti rezultāti, kas ne tikai atrisina darba sākumā izvirzītos mērķus, bet arī rada priekšnosacījumus turpmākiem pētījumiem.

Pētot "tīru" amorfu halkogenīdu kārtiņas, konkrēti, As₄₀S₁₅Se₄₅ sastāva kārtiņas, eksperimentu gaitā galvenokārt bija jārisina tehnoloģiski jautājumi, jo līdzīgi materiāli ir pietiekami labi izpētīti. Turpretī kompozītu kārtiņu izpētes procesā ne vienmēr ir saprotami kompozīta komponentu savstarpējās mijiedarbības principi un citu faktoru ietekme.

Turklāt rodas jautājums: kāds ir difrakcijas režģa veidošanās mehānisms hologrāfiskā ieraksta laikā kompozītu kārtiņās? Var pieņemt, ka apgaismojuma maksimuma vietās notiek halkogenīdu daļiņu pārkārtošanās citā telpiskajā amorfajā modifikācijā, tai skaitā no ķēdītēm - As-S-As- uz -As-S-S-As- , kā parādīts darbā [62]. Vienlaikus fotohroma daļiņas pāriet citā izomerizācijas formā. Savukārt polimērs, apstarojot ar viļņa garumiem, kas lielāki par 400 nm, paliek neitrālā stāvoklī.

Ne mazāk svarīgs ir jautājums: tieši kādi procesi notiek, gaismas iedarbībā veidojoties virsmas reljefam? Iespējams, ja polimēra viskozitāte un polaritāte ļauj fotohroma dipoliem un halkogenīda daļiņām sajaukties elektriskā lauka ietekmē, notiek kārtiņas struktūras sakārtošanās atbilstoši starojuma minimumu un maksimumu joslu izvietojumam. Tomēr tas nenozīmē, ka notiek reljefa veidošanās, jo vielas pārvietošanās var notikt arī polimēru matricas iekšienē. Ļoti iespējams, ka reljefa izveidei nepieciešama pašu polimēra molekulu pārvietošanās vai pārstrukturizācija.

Šajā sakarā rodas jautājums par polimēru atlasi līdzīgiem kompozītiem. Izstrādājot promocijas darbu, tika rasts šis problēmas daļējs atrisinājums arsēna sulfīdam - tādu polimēru izmantošana, kuros ir izmantotajiem šķīdinātajiem analoģiskas aktīvās grupas. Taču, mēģinot izmantot produktus Disperbyk 162 un Disperbyk 163, kas ir analoģiski pielietotajam Disperbyk 161, tika iegūts negatīvs rezultāts, kaut arī šie produkti atšķiras tikai ar molekulāro masu.

Līdzīgi jautājumi skar arī polimēru meklējumus halkogenīdu-fotohromu kompozītu izveidei, kas šī darba ietvaros netika atrisināts. Par atrisinājumu varētu kļūt tādu polimēru izmantošana, kuros jau ir iestrādātas fotohroma molekulas, taču tādas sistēmas būtiski sadārdzina galaproduktu.

Tehnoloģiskie aspekti

Darba gaitā tika pētīti amorfi halkogenīdu fotorezisti, un faktiski tika salīdzināti divu grupu materiāli: "tīri" amorfi halkogenīdu fotorezisti un materiāli, kur halkogenīds ir tikai sarežģītāka kompozīta sastāva komponents. Pamatojoties uz iepriekš rakstīto un izpētīto literatūru, var veikt dažu tehnoloģisko raksturlielumu salīdzinošo analīzi, kas apkopota 1. tabulā.

Raksturlielums	Amorfa halkogenīdu kārtiņa	Kompozītu materiāls
Fotorezista iegūšanas sarežģītība	Nepieciešamas dārgas	Materiālu var uzklāt ar laku krāsu
	vakuumuzputināšanas iekārtas	materiālu uzklāšanas iekārtām vai
		"spin-coating" metodi
Optiskā homogenitāte	Augsta	Vidēja vai zema, atkarībā no
		materiāla sastāva
Spektrālo raksturlielumu izmaiņas	Mainot ķīmisko vai	Mainot optiski aktīvā komponenta
iespēja	stehiometrisko sastāvu	sastāvu vai koncentrāciju
Slāņa biezuma izmaiņas iespēja	To ierobežo	Var mainīt plašās robežās
	vakuumuzputināšanas iekārtas	
	iespējas	

1. tabula. Amorfo halkogenīdu un uz to bāzes radītu kompozītu tehnoloģisko raksturlielumu salīdzinājums.

Tādējādi kompozītu materiālu izmantošana par fotorezistiem būtiski palielina iespējas materiāla īpašības mainīt "uz vietas", t.i., palielina zinātniskās darbības un ražošanas "elastību".

Publicēto darbu saraksts

Promocijas darba rezultāti ir publicēti 6 starptautiskos vispāratzītos recenzētos izdevumos.

Iegūtie rezultāti tika prezentēti 14 konferencēs, kas ir atspoguļoti konferenču tēzēs.

Publikācijas:

Šo uzdevumu izpildei tika veikti eksperimenti, kuru rezultāti ir atspoguļoti promocijas darbā iekļautajās publikācijās:

1. A. Gerbreders, J. Teteris. Recording of surface-relief gratings on amorphous As-S-Se films. J. Optoelectron. Adv. Mater. 2007, Vol 9, Part 10, p. 3164-3166

2. A. Gerbreders, J. Teteris. Some features of the formation of relief gratings on amorphous As–S–Se films. Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, 2007, Nr 6, p. 29-36.

3. A. Gerbreders, J. Teteris, V. Kolobjonoks. Holographic recording in polymer composites of organic photochromes and chalcogenides. Proc. SPIE, 2008, 7142, 714212.

4. A. Gerbreders, J. Teteris, E. Aleksejeva, A. Danilovs. Holographic recording in spiropyran-polymer and spiropyran-chalcogenide-polymer composite films. Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, Nr 3-2009. pp. 23-29.

5. A. Gerbreders, J. Teteris, E. Aleksejeva, A. Danilovs. Optical recording in spiropyran and polymer composite films. J. Optoelectron. Adv. Mater., 2009, Vol . 11, pp. 2145-2148.

6. A. Gerbreders, E. Alekseeva, A. Danilovs and J. Teteris. Holographic recording in photochrome-chalcogenide composites. Lithuanian Journal of Physics, 2010, Vol. 50, No. 1, pp. 47-53.

Konferences:

Darba rezultāti tikuši prezentēti sekojošās zinātniskās konferencēs:

1. A. Gerbreders, J. Teteris. Kodināšanas procesa pētījumi As-S-Se fotorezistos. Referātu tēzes. 23. zinātniskās konferences, LU Cietvielu fizikas institūts, Rīga, 2007.

2. A. Gerbreders, J. Teteris. Recording of surface-relief gratings on amorphous As-S-Se films. Abstract Book Third international Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides (ANC-3), Brasov, Romania, 2007.

3. A. Gerbreders, J. Teteris. Some features of formation of surface-relief diffraction gratings on amorphous As-S-Se films. Book of Abstracts of the 9-th International Summer School-Conference Advanced Materials and Technologies, Palanga, Lithuania, 2007.

4. A. Gerbreders, J. Teteris. Optiskais ieraksts halkogenīdu un organisko polimēru kompozītos. Referātu tēzes. 24. zinātniskās konferences, LU Cietvielu fizikas institūts, Rīga, 2008.

5. A. Gerbreders, J. Teteris, I. Mihailova. Optical recording in organic polymerchalcogenide composite thin films. Book of abstracts of ISNOG 2008, Montpellier, France, 2008.

6. I. Mihailova, A. Gerbreders, V. Akmene. Organisko polimēru-halkogenīdu plāno kārtiņu optiskās īpašības. Daugavpils universitātes 50.starptautiskā zinātniskā konference, 2008. gada 15-17. maijs

7. A. Gerbreders, J. Teteris. Holographic recording in polymer composites of organic photochromes and chalcogenides. Book of abstracts of the 6th international conference AOMD 2008, Riga, Latvia, 2008.

8. A. Gerbreders, J. Teteris. Optiskais ieraksts spiropirāna un organisko polimēru kompozītu kārtiņās. Referātu tēzes. 25. zinātniskās konferences, LU Cietvielu fizikas institūts, Rīga, 2009, 11. – 13. februāris.

9. A. Gerbreders, J. Teteris, J. Aleksejeva, A. Danilovs. Difrakcijas režģu ieraksts spiropirāna un organisko polimēru kompozītu kārtiņās. Referātu tēzes. 51. starptautiskās zinātniskās konferences, Daugavpils Universitāte, Daugavpils, 15.04.-18.04.2009.

10. A. Gerbreders, J. Aleksejeva, A. Danilovs, J. Teteris. Holographic recording in polymer, chalcogenide and photochrome composites. Book of Abstracts of the International Baltic Sea Region conference "Functional materials and nanotechnologies", Riga, 2009.

11. A. Gerbreders, J. Aleksejeva, A. Danilovs, J. Teteris. Feature of holographic recording in photochrome-chalcogenide composites. Book of Abstracts of the International conference "Developments in Optics and Communications 2009", Riga, April 24 - 26, 2009.

12. A. Gerbreders, J. Teteris, J. Aleksejeva, A. Danilovs. Optical recording in spiropyran and composite films. Abstract Book Fourth International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides (ANC-4), Constantsa, Romania, 2009.

 A. Gerbreders, J. Aleksejeva, A. Danilovs, J. Teteris. Holographic recording in photochrome-chalcogenide composites. Book of Abstracts. Conference "Northern Optics 2009", Vilnius, Lithuania, 26-28 Augusts 2009.

14. A. Gerbreders, J. Teteris. Optisko kompozītu virsmas reljefu veidošanas īpatnības. Referātu tēzes. 26. zinātniskās konferences, LU Cietvielu fizikas institūts, Rīga, 2010, 17. – 19. februāris.

15. A. Gerbreders, J. Teteris. The difference of surface relief formation in As₂S₃-polymer and As₂S₃-DR1-polymer composites. Book of Abstracts of the International Baltic Sea Region conference "Functional materials and nanotechnologies 2010", March 16-19, Riga, 2010.

16. A. Gerbreders, J. Teteris. Optisko kompozītu virsmas reljefu veidošanas iespējami mehānismi. Referātu tēzes. 52. starptautiskās zinātniskās konferences, Daugavpils Universitāte, Daugavpils, 14.04.-16.04.2010.

Pateicības

Darba autors pateicas darba vadītājam dr. fiz. Jānim Teterim, kā arī Irēnai Mihailovai, Jeļenai Aleksejevai, Vadimam Kolbjonokam un Arturam Daņilovam par kopīgo pētījumu rezultātiem, kas atspoguļoti darbā. Tāpat arī izsaku pateicību Ērikam Sļedevskim, dr. fiz. Vjačeslavam Gerbrederam, dr. fiz. Mārai Reinfeldei, dr. fiz. Andrejam Bulanovam un citiem DU IMC un OIL CFI darbiniekiem par palīdzību eksperimentos un darba uzrakstīšanā.

Īpaša pateicība ESF (par projektu "Atbalsts Daugavpils Universitātes doktora studiju īstenošanai" (vienošanās Nr. 2009/0140/1DP/1.1.2.1.2/09/IPIA/VIAA/015)) un ERAF fondiem, bez kuru finansiālā atbalsta šis darbs netiktu uzrakstīts.

Autors pateicas firmai Stromberg Baltica Ltd., Olaines ķīmiskajai rūpnīcai "Biolars", AS "Grindeks" un personīgi Vladimiram Stepanovam, kā arī CFI Organisko Materiālu laboratorijai par piedāvātajām iekārtām un reaktīviem.

Atsevišķa pateicība par konsultācijām Imantam Lazdiņam, Sergejam Tkačovam un dr. ķīm. Mihailam Koničevam.

Paldies arī manai ģimenei par atbalstu.

Izmantotās literatūras saraksts

1. В. М. Любин. Структура и свойства некристаллических полупроводников. Л.: «Наука», 1976.

2. J.S. Berkes, S.W. Ings, W. Hillegas. J. Appl. Phys., V. 42. 1970. p. 4908.

3. S. Juodkazis, H. Misawa, O. Louchev and K. Kitamura. *Nanotechnology*, 17, 2006, pp. 4802–4805.

4. R. V. Martinez, N. S. Losilla, J. Martinez, M. Tello and R Garcia. *Nanotechnology*, 18, 2007, p. 084021 (6pp).

5. С. Козюхин, А. Файрушин, Э. Воронков. *Физика и техника полупроводников*, 2005, том 39, вып. 8, с 1012-1016.

6. V. Zhdanov, B. Kolomiets, V. Lyubin, V. Malinovsky. Phys. Stat. Sol. (a), V.52, 1979, p. 621.

7. В. Любин. Автометрия, №4, 1988, стр. 18-27.

8. К. Шварц. Автометрия, №4, 1988, стр. 5-12.

9. А. Волков, Н. Казанский, О. Моисеев. Компьютерная оптика, 24, 2002, стр. 74-

77.

10. G. Chern, I. Lauks. J.Appl. Phys., 54, 1983, p. 2701; G. Chern, I. Lauks and A. McGhie. J.Appl. Phys., 54(8), 1983, p. 4596.

11. K. Petkov, J. Optoelectron. Adv. Mater., 4, 2002, p. 611.

12. V. Lyubin, M. Klebanov, I. Bar, S Rosenwaks, N.P. Eisenberg and M. Manevich. *J.Vac.Sci.Technol. B* 15(4), Jul/Aug 1997, p. 823.

13. B. Mednikarov. Solid State Technology. 5 1984. p. 177.

14. A. Kovalskiy, M. Vlcek, H. Jain, A. Fiserova, C.M. Waits and M. Dubey. J. Non-Cryst. Sol., 352, 2006, pp. 589–594.

15. A. Arsh, M. Klebanov, V. Lyubin, L. Shapiro, A. Feigel, M. Veinger and B. Sfez. *Optical Materials*, 26, 2004, pp. 301–304.

16. M. S. Chang, T. Hou. Optics communications, Vol. 24, No 2, 1978, pp. 220-224.

17. M. Veinguer, A. Feigel, B. Sfez, M. Klebanov, V. Lyubin. J. Optoelectron. Adv. Mater., Vol. 5, No. 5, 2003, p. 1361-1364.

18. M. S. Iovu, V. G. Ciorba, A. Prisacari, M. Popescu, O. Shpotyuk. J. Optoelectron. Adv. Mater., 7(5), 2005, p. 2333.

19. З.У. Борисова. Химия стеклообразных полупроводников, ЛГУ, 1972. – 247 с.

20. S. Mamedov. Thin Solid Films, 226, 1993, pp. 215-218.

21. Y. Atassi, J. Chauvin, J. A. Delaire, J-F. Delouis, I. Fanton-Maltey and K. Nakatani. *Pure & Applied Chemistry*, 70, 1998, pp. 2157-2166.

22. D.Barada, T.Fukuda, M.Itoh and T.Yatagai. Opt. Rev., 12, 2005, pp. 271-273.

23. C. Cojocariu, P. Rochon. Pure & Applied Chemistry, 76, No. 7–8, 2004, pp. 1479–1497.

24. A. Kikineshi, V. Palyok, I.A. Szabo, M. Shipljak, I. Ivan and D.L. Beke. J. Non-Cryst. Sol., 326&327, 2003, pp. 484–488.

25. I. Montanari, A. Nogueira, J. Nelson, J. Durrant, C. Winder, M-A. Loi, N. Sariciftci and C. Brabec. *Applied physics letters*, vol. 81, No.16, 2002, pp. 3001-3003.

26. Z. Jin, X. Sun, G. Xu, S. H. Goh, W. Ji. Chemical Physics Letters, 318, 2000, pp 505-510.

27. L. L. Beecroft, C. K. Ober. Chem. Mater., 9, 1997, pp. 1302-1317.

28. V. A. Markel, V. M. Shalaev. Phys. Rev. B, 53, No 5, 1996, pp 2425-2436.

29. V. M. Shalaev, E. Y. Poliakov and V. A. Markel. *Phys. Rev .B*, 53, No 5, 1996, pp 2437-2449.

30. T. Naganuma, Y. Kagawa. *Composites Science and Technology*, 62, 2002, pp. 1187–1189.

31. T Nakamura, J Nozaki, Y Tomita, K Ohmori and M Hidaka. J. Opt. A: Pure Appl. Opt., 11, 2009, p. 024010 (7pp).

32. M. S. Iovu, A. M. Andries, S. A. Buzurniuc, V. I. Verlan, E. P. Colomeico and St. V. Robu. *J. Non-Cryst. Sol.*, 8, No. 1, 2006, pp. 257 – 260.

33. A. Andries, V. Bivol, A. Prisacar, S. Sergheev, A. Meshalkin, S. Robu, N. Barba and N. Sirbu. *J.Non-Cryst.Sol.*, 7, No. 3, 2005, pp. 1169 – 1178.

34. P. Rochon, E. Batalla and A. Natansohn. Appl. PhysLett., 66, 1995, pp.136-138.

35. D.Y. Kim, J. Kumar and S.K. Tripathy. Appl. Phys. Lett., 66, 1995, pp.1166-1168.

36. Технология тонких пленок (справочник). Под ред. Л. Майссела, Р.Глэнга. Т.1 М., «Сов. радио», 1977.

37. Л. Коледов. Технология и конструкция микросхем, микропроцессоров и микросборок, «Лань», Изд. 2, 2008, 400с.

38. А. Красовский, Е. Толстопятов. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Под ред. В.А. Белого. – Мн.: Наука и техника, 1989. – 181 с.

39. А. Вайполин, Е. Порай-Кошиц. Сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., Изд. АН СССР, 1960, 470 с.

40. H. Richter, G. Breitling. Zs. Naturforsch., 6A, 1951, p 721.

41. J. Petz, R Kruh, G. Amstutz. J. Chem. Phys., 34, 1961, p. 526.

42. А.Н. Климин, М.Н. Короткевич, О.В. Шмарина. *Автометрия*, №6, 1980, стр. 94-96.

43. T. Kohoutek, T. Wagner, M. Frumar, A. Chrissanthopoulos, O. Kostadinova, and S. N. Yannopoulos. *J.Appl. Phys.*, 103, 2008, p. 063511.

44. T. Guiton, C. Pantano. Chemistry of Materials, Vol. 1, No. 5, 1989, pp 558-563.

45. V. Cregan, S. O'Brien. Journal of Colloid and Interface Science, 314, 2007, pp. 324-

328.

46. К.К. Шварц, В.И. Готлиб, Я.Ж. Кристапсон. Оптические регистрирующие среды. Рига, «Зинатне», 1976, 184 с.

47. Р. Кольер, К. Беркхарт, Л.Лин. Оптическая голография. М., «Мир», 1973, 686 с. 48. Н. Kogelnik. *Bell System Techn. J.*, Vol. 48, No 9, 1969, pp. 2909-2947.

49. J. Teteris, M. Reinfelde. J. Optoelectron. Adv. Mater., 7, No 5, 2005, pp. 2581-2586.

50. G. A. Bordovsky, S. A. Nemov, N. I. Anisimova, I. A. Dzemidko, A. V. Marchenko

and P. P. Seregin. Semiconductors, Vol. 43, No 3, 2009, pp. 352-354.

51. В.Г. Жданов, В.К. Малиновский, А.П.Соколов. Автометрия, №5, 1981, стр. 3-

13.

J.C. Phillips, C. A. Beevers and S.E.B. Gould. *Phys. Rev. B*, 21 (12), 1980, p. 5724.
T. Fujiwara, S. Itoh, M. Okazaki. *J. Non-Cryst. Solids*, 45, 1981, p. 371.
A.J. Leadbetter, A.J. Apling. *J. Non-Cryst. Solids*, 15, 1974, p. 250.
L.Z. Cai, X.L. Yang. *Optic & Laser Tech.*, 34, 2002, p. 671.
B. H. Lee, J. Y. Jaung. *Dyes and Pigments*, 59, 2003, pp.135–142.

57. X. Li, J. Li, Y. Wang, T. Matsuura and J. Meng. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 161, 2004, pp. 201–213.

58. N.N. Greenwood. Chemistry of the elements: Specimen chapters. Greenwood N.N., Earnshaw A.. - Oxford etc.: Pergamon Press. - 1984. - XIX, 465 p.: ill.

59. U. Gertners, J. Teteris. *Latvian Journal of physics and technical sciences*, 3, 2009, pp. 30-36.

60. R. Rosario, D. Gust, M. Hayes, F. Jahnke, J. Springer and A. Garcia. *Langmuir*, 18, 2002, pp. 8062-8069.

61. J. Edahiro, K. Sumaru, T. Takagi, T. Shinbo, T. Kanamori and M. Sudoh. *European Polymer Journal*, 44, 2008, pp. 300–307.

62. G. A. Bordovsky, S. A. Nemov, N. I. Anisimova, I. A. Dzemidko, A. V. Marchenko and P. P. Seregin, *Semiconductors*, Vol. 43, No 3, 2009, pp. 352-354.