

В.М. Рубіш^{1,2}, М.М. Поп^{1,2}, Р.П. Пісак¹, М.О. Дуркот¹,
А.М. Соломон³, В.В. Рубіш³, Ю.І. Тягур², О.А. Михайло², Д.І. Кайнц²,
Р.О. Дзумедзей⁴, В.В. Борик⁴, Г.Д. Матеїк⁵

Структура та оптичні характеристики модифікованих ртуттю аморфних плівок $\text{Se}_{100-x}\text{As}_x$

¹Інститут проблем реєстрації інформації НАН України, Ужгород, Україна, center.uzh@gmail.com

²Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна

³Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород, Україна

⁴Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, Івано-Франківськ, Україна

⁵Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна

Досліджені структура та оптичні характеристики (спектри пропускання та дисперсія показника заломлення) номінально чистих і модифікованих ртуттю аморфних плівок $\text{Se}_{100-x}\text{As}_x$ ($x = 0, 3, 5, 7, 9$). Встановлено, що номінально чисті плівки є рентгеноаморфними. Витримка плівок в парах ртуті призводить до формування в їх приповерхневих шарах кристалічних включень HgSe. Визначені величини ширини псевдозабороненої зони E_g та показників заломлення n_2 , n_2' і n_3 як номінально чистих (n_2), так і витриманих в парах ртуті (n_2' і n_3) плівок. Суттєві зміни в значеннях n_2' і n_3 аморфних плівок викликані структурними перетвореннями, які відбуваються в них при модифікуванні.

Ключові слова: халькогенідні аморфні плівки, X-променева дифрактометрія, структура, спектри пропускання, дисперсія показника заломлення.

Подано до редакції 11 лютого 2024 р.; прийнято до друку 7 серпня 2024 р.

Вступ

В [1-7] наведені результати досліджень методом раманівської спектроскопії структури номінально чистих і модифікованих ртуттю аморфних плівок Se, $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ ($x = 3, 5, 10, 15$) і $\text{Se}_{100-x}\text{Sb}_x$ ($x = 3, 5, 7, 9$). Встановлено, що матриця аморфних плівок селену побудована в основному елементами кілець Se_8 та спіралевидних ланцюжків Se_n . Структура аморфних плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ подібна до аморфного Se, однак в ланцюжкових фрагментах Se_n , частина атомів селену замінена атомами телуру [2]. В раманівських спектрах плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Sb}_x$ проявляються особливості, які свідчать про присутність в їх матриці як елементів кілець Se_8 і ланцюжків Se_n , так і структурних угруповань $\text{SbSe}_{3/2}$ [6].

При витримці аморфних плівок вказаних складів в парах ртуті в їх приповерхневих шарах формуються

кристалічні включення селеніду ртуті (HgSe) [2, 3, 6, 8, 9]. Саме формуванням включень HgSe в аморфних плівках систем $\text{Se}_{100-x}\text{Te}(\text{Sb})_x$, а також плівок $\text{Se}_{100-x}\text{As}_x$ ($x = 3, 5, 7, 9$), на думку авторів робіт [10-14], обумовлено різке зменшення (на 4 - 7 порядків) електричного опору плівок при їх витримці в парах ртуті. Необхідно зазначити, що прямі дослідження структури модифікованих ртуттю плівок системи Se-As на даний час не проводились. Виявлений ефект різкого зменшення електричного опору аморфних плівок систем Se-Te(Sb,As) свідчить про можливість створення на їх основі чутливих елементів сенсорів наявності парів ртуті.

Зважаючи на результати досліджень електричних параметрів аморфних плівок можна припустити, що під впливом парів ртуті будуть змінюватися і інші їхні характеристики, у т.ч. і оптичні.

В даній роботі наведені результати досліджень

структури модифікованих ртуттю аморфних плівок системи Se-As з малим вмістом миш'яку та їх оптичних характеристик – спектрів пропускання та дисперсії показників заломлення.

I. Методика експерименту

Аморфні плівки системи Se-As з вмістом миш'яку 0, 3, 5, 7 і 9 ат.% одержували методом вакуумного випаровування стекол відповідних складів із квазізамкнених ефузійних комірок на невідігрівані скляні підкладки. Товщина плівок складала ~ 1 мкм. Модифікування плівок $Se_{100-x}As_x$ здійснювалося в спеціальних герметичних контейнерах шляхом їх витримки в парах ртуті протягом 24, 48 і 72 год. при температурах 291-293 К. При таких температурах значення тиску насичених парів Hg та її концентрації складають 0,136-0,162 Па і 11,2-13,3 мг/м³, відповідно.

Дослідження X-променевих дифрактограм аморфних та модифікованих ртуттю плівок системи Se-As проводились на модернізованій рентгенівській установці «ДРОН-4» з використанням CuK_{α} -випромінювання ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) та нікелевого фільтру.

Дисперсія показника заломлення плівок системи Se-As досліджувалася з використанням спектрального еліпсометра HORIBA Smart SE. Визначення оптичних констант проводили у спектральному діапазоні 440-1000 нм під кутом падіння 70°. Отримані експериментальні спектри аналізувалися з урахуванням багатошарового відбивання в зразках (рис. 1.) за допомогою програмного забезпечення DeltaPsi2 з використанням моделі Тауц-Лоренца для номінально чистих плівок (рис. 1,а) та з використанням моделі Тауц-Лоренца+Друде (рис. 1,б) для модифікованих ртуттю плівок.

Дослідження спектрів пропускання плівок в області 450-1050 нм проводились при кімнатній температурі, з використанням дифракційного монохроматора МДР-3. Спектральне розділення складало не більше 10^{-3} еВ.

Коефіцієнт поглинання α , для номінально чистих плівок системи Se-As, визначався зі спектрів пропускання $T(\lambda)$ з урахуванням багатошарового відбивання в зразках (рис. 1,а):

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R_1)(1-R_2)(1-R_3)}{T}, \quad (1)$$



$$R_1 = \left(\frac{n_1 - 1}{n_1 + 1} \right)^2, \quad R_2 = \left(\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1} \right)^2, \quad R_3 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad (2)$$

де d – товщина зразка, T – коефіцієнт пропускання, R_1 , R_2 , R_3 – коефіцієнти відбивання на межі шарів підкладка-повітря, плівка-повітря, підкладка-плівка, відповідно. n_1 – показник заломлення підкладки, n_2 – показник заломлення плівки.

Для модифікованих ртуттю плівок системи Se-As α визначався з використанням моделі, наведеної на рис. 1,б:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R_1)(1-R_2)(1-R_3)(1-R_4)}{T}, \quad (3)$$

$$R_1 = \left(\frac{n_1 - 1}{n_1 + 1} \right)^2, \quad R_2 = \left(\frac{n_1 - n'_2}{n_1 + n'_2} \right)^2, \\ R_3 = \left(\frac{n'_2 - n_3}{n'_2 + n_3} \right)^2, \quad R_4 = \left(\frac{n_3 - 1}{n_3 + 1} \right)^2, \quad (4)$$

де d – товщина зразка, T – коефіцієнт пропускання, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 – коефіцієнти відбивання на межі шарів підкладка-повітря, підкладка-внутрішній шар плівки, внутрішній шар плівки-приповерхневий шар плівки, приповерхневий шар плівки-повітря, відповідно. n_1 – показник заломлення підкладки, n'_2 – показник заломлення внутрішнього шару плівки, n_3 – показник заломлення приповерхневого шару плівки.

II. Експериментальні результати

Дослідження показали, що всі номінально чисті плівки системи Se-As є рентгеноаморфними, тобто на їх дифрактограмах будь-які виражені рефлекси відсутні. Типова для всіх досліджених зразків X-променева дифрактограма модифікованої ртуттю протягом 72 год. аморфної плівки $Se_{95}As_5$ наведена на рис. 2. Вона містить рефлекси при 22,9, 25,49, 29,9, 42,0, 49,7 і 51,3 град. Для плівок інших складів положення виражених рефлексів на їх дифрактограмах відрізняються не більше ніж на 0,9 град. і знаходяться при:

$Se_{97}As_3$
22,5, 25,40, 30,1, 41,8, 50,2, 51,5 град.

$Se_{93}As_7$
22,9, 25,43, 29,7, 42,2, 49,9, 51,3 град.

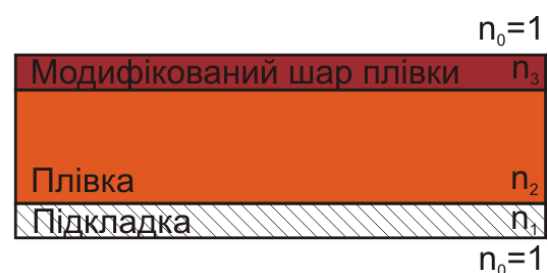


Рис. 1. Схеми пропускання номінально чистої (а) та модифікованої ртуттю (б) тонкої плівки.

$Se_{93}As_7$
23.2, 25.49, 29.8, 41.9, 50.1, 51.4 град.

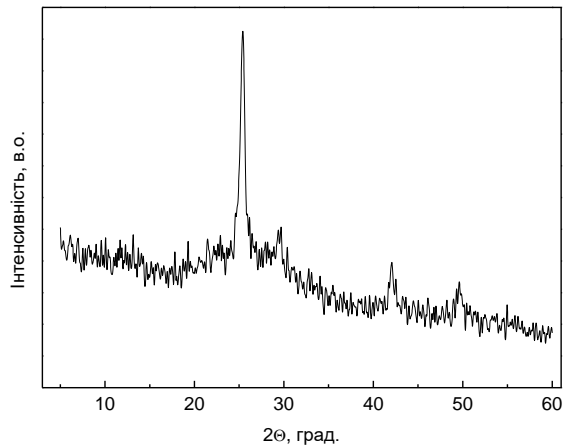


Рис. 2. X-променева дифрактограма модифікованої ртуттю протягом 72 год. аморфної плівки $Se_{95}As_5$.

Зауважимо, що зі збільшенням часу витримки аморфних плівок в парах ртуті інтенсивність рефлексів зростає, а при збільшенні вмісту миш'яку в їх складі – зменшується.

Порівняння положень рефлексів на одержаних X-променевих дифрактограмах з положеннями рефлексів на дифрактограмах плівок HgSe, одержаних гідрохімічним синтезом [15], та витриманих в парах ртуті аморфних плівок Se [3,8,9] і $Se_{100-x}Sb_x$ ($x = 3, 5, 7$

і 9) [6] дозволяє стверджувати, що при модифікуванні аморфних плівок $Se_{100-x}As_x$ в їх приповерхневих шарах формуються кристалічні включення селеніду ртуті. Наприклад, на дифрактограмі плівки HgSe, одержаної гідрохімічним синтезом, виявлені рефлекси при 25,84; 29,3; 42,51 і 50,08 град., а для модифікованих ртуттю протягом 48 год. аморфних плівок Se і $Se_{97}Sb_3$ – при 25,37; 29,33; 41,99 і 49,65 град. та 23,5; 25,27; 29,3; 41,9 і 49,6 град., відповідно. Деяка різниця в положенні рефлексів на дифрактограмах модифікованих плівок Se [3, 8, 9], $Sb_{100-x}Sb_x$ [6], $Se_{100-x}As_x$ обумовлена, найбільш ймовірно, різним ступенем відхилення кристалічних включень селеніду ртуті від стехіометрії за рахунок відмінностей у хімічному складі плівок та умов їх модифікування (температура і час витримки в парах ртуті).

На рис. 3 наведені типові для всіх досліджених зразків спектри пропускання номінально чистих і модифікованих ртуттю плівок $Se_{100-x}As_x$ ($x = 0, 7, 9$). Для плівок з $x = 3$ і 5 спектри подібні. При зростанні вмісту As у складі номінально чистих плівок край поглинання дещо зміщується у довгохвильову ділянку спектру засвідчуючи зменшення їхньої ширини псевдозаборононої зони E_g . Зсувається край поглинання плівок і при їх модифікуванні ртуттю. При цьому, за рахунок значного розсіювання і поглинання світла в приповерхневих шарах, суттєво зменшується пропускання плівок (рис. 3).

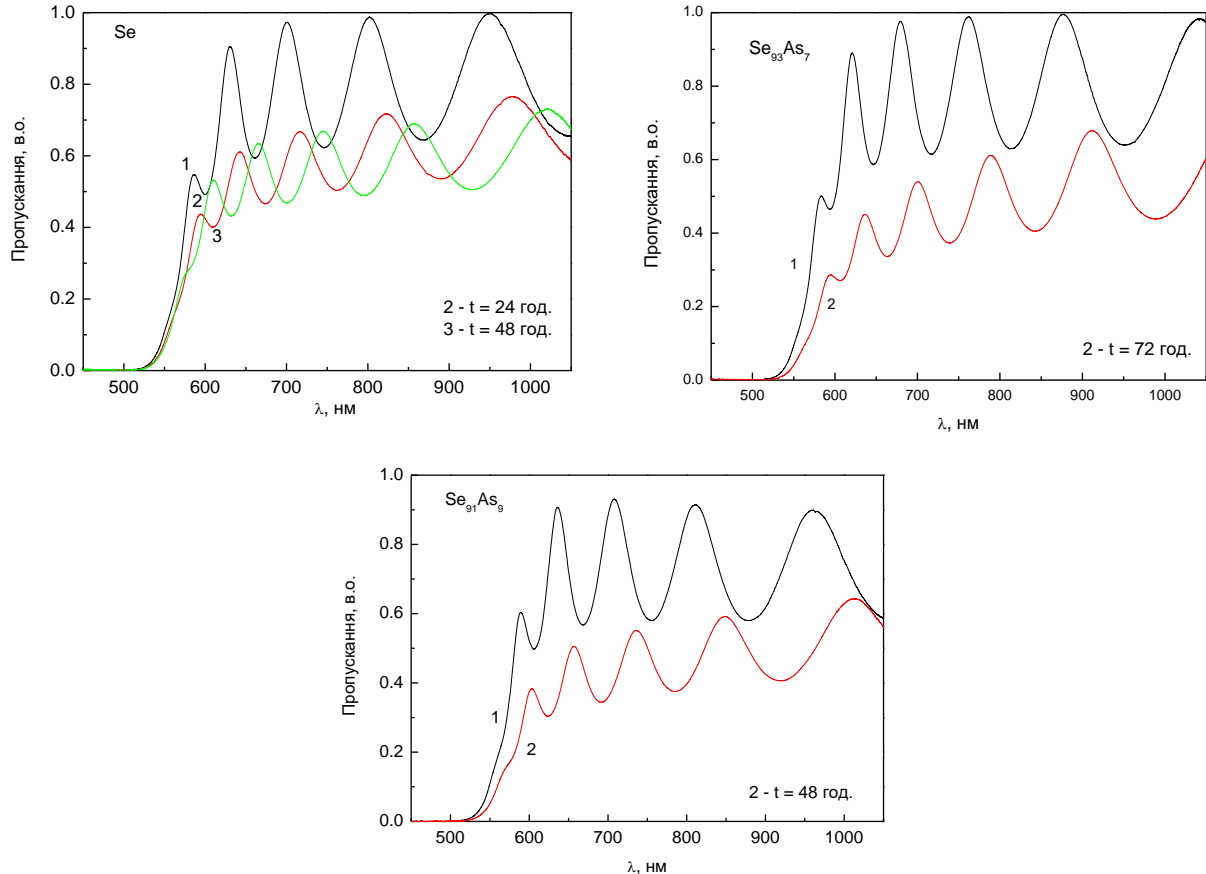


Рис. 3. Спектри пропускання номінально чистих (1) та модифікованих ртуттю протягом різного часу t (2-3) аморфних плівок системи Se-As.

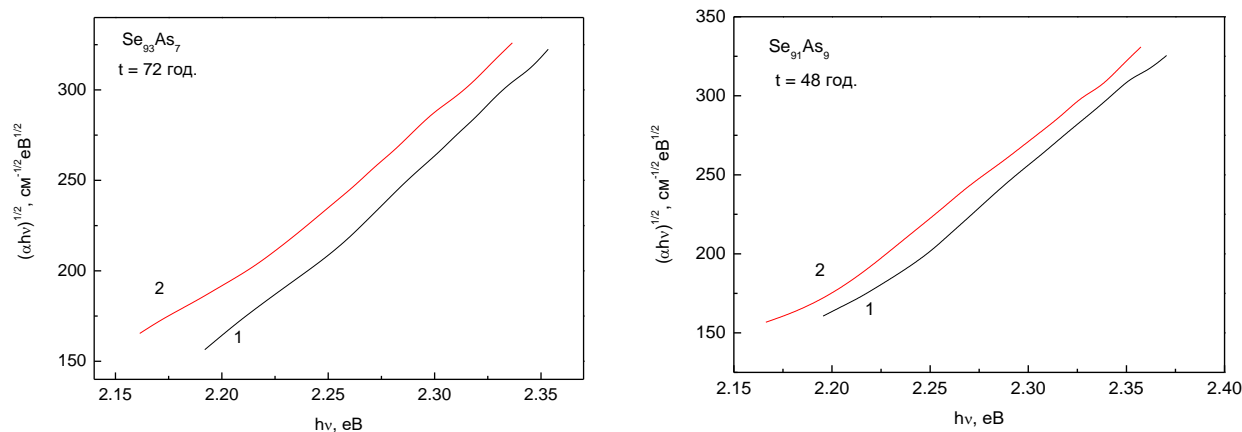


Рис. 4. Залежності краю поглинання $[\alpha(hv) \cdot hv]^{1/2}$ від енергії фотонів номінально чистих (1) та модифікованих ртуттю (2) протягом $t=72$ і 48 год. плівок $\text{Se}_{93}\text{As}_7$ (а) та $\text{Se}_{91}\text{As}_9$ (б)

Таблиця 1.

Значення E_g , n_2 , n_2' і n_3 номінально чистих та модифікованих ртуттю протягом 24, 48 і 72 год. аморфних плівок системи Se-As

Склад	E_g , eV	n_2 ($\lambda=1\text{мкм}$)	n_2' ($\lambda=1\text{мкм}$)	n_3 ($\lambda=1\text{мкм}$)
Se	2,065	2,53	-	-
Se+Hg(24)	2,060	-	2,87	3,04
Se+Hg(48)	2,049	-	2,77	2,98
$\text{Se}_{97}\text{As}_3$	2,064	2,54	-	-
$\text{Se}_{97}\text{As}_3+\text{Hg}$ (48)	2,003	-	2,72	3,12
$\text{Se}_{95}\text{As}_5$	2,063	2,55	-	-
$\text{Se}_{95}\text{As}_5+\text{Hg}$ (72)	1,938	-	2,71	3,03
$\text{Se}_{93}\text{As}_7$	2,062	2,56	-	-
$\text{Se}_{93}\text{As}_7+\text{Hg}$ (72)	2,024	-	2,57	3,09
$\text{Se}_{91}\text{As}_9$	2,056	2,57	-	-
$\text{Se}_{91}\text{As}_9+\text{Hg}$ (48)	2,019	-	2,59	3,15

Величина E_g плівок визначалась із співвідношення Тауца [16]:

$$\alpha(hv) = \frac{B(hv-E_g)^2}{hv}, \quad (5)$$

де $\alpha(hv)$ – коефіцієнт поглинання, $h\nu$ – енергія фотона, B – константа, яка характеризує нахил тауцівського краю поглинання. Значення E_g номінально чистих, так і витриманих в парах ртуті плівок, визначені шляхом екстраполяції залежностей $[\alpha(hv) \cdot hv]^{1/2} \sim f(h\nu)$ до $\alpha(h\nu) = 0$ (рис. 4), приведені в табл. 1. Видно, що збільшення вмісту миш'яку в складі номінально чистих плівок призводить до зменшення ширини псевдозабороненої зони. Відмітимо, що подібна картина виявлена і для плівок системи Se-Sb з невеликим вмістом сурми. При збільшенні концентрації Sb з 3 до 10 ат.% E_g зменшується з 1,95 до 1,93 eV [17].

На рис. 5 наведено дисперсію показників заломлення номінально чистих (криві 1) та витриманих в парах ртуті протягом 24, 48 і 72 год (криві 2 і 3) аморфних плівок $\text{Se}_{100-x}\text{As}_x$ з $x = 0, 3$ і 5. Для інших складів плівок ($x = 7$ і 9) спектральні залежності показників заломлення подібні. В області прозорості ($\lambda > 700$ нм) як для номінально чистих, так і модифікованих ртуттю плівок спостерігається

нормальний хід спектральних залежностей показників заломлення n_2, n_2', n_3 .

Визначені значення показників заломлення n_2 на довжині хвилі $\lambda = 1$ мкм номінально чистих аморфних плівок системи Se-As наведені в табл. 1. Видно, що з ростом вмісту миш'яку в їх складі він дещо зростає – з 2,53 для Se до 2,57 для $\text{Se}_{91}\text{As}_9$. Малі зміни показника заломлення n_2 були зафіксовані і при збільшенні вмісту сурми (до 10 ат.%) у складі плівок системи Se-Sb [17].

Аналіз експериментальних результатів, наведених в табл. 1, показує, що при вмісті As 5 - 7 ат.% у складі плівок $\text{Se}_{100-x}\text{As}_x$ нахил залежностей $E_g(x)$ і $n_2(x)$ змінюється. Такі зміни ширини псевдозабороненої зони показника заломлення плівок системи As-Se обумовлені структурними змінами, які відбуваються в них при зростанні вмісту миш'яку. Як уже відмічалось, структурна сітка аморфних плівок Se побудована фрагментами кілець Se_8 і ланцюжків Se_n . При введенні в Se миш'яку і збільшенні його концентрації відбувається поперечне ув'язування селенових ланцюжків [18], тобто матриця аморфних плівок $\text{Se}_{100-x}\text{As}_x$ містить певну кількість структурних угруповань $\text{AsSe}_{3/2}$. Збільшення вмісту As у складі плівок призводить до розгалуження структурної сітки і зменшення протяжності ланцюжків селену, тобто, відбувається топологічний перехід від одновимірної

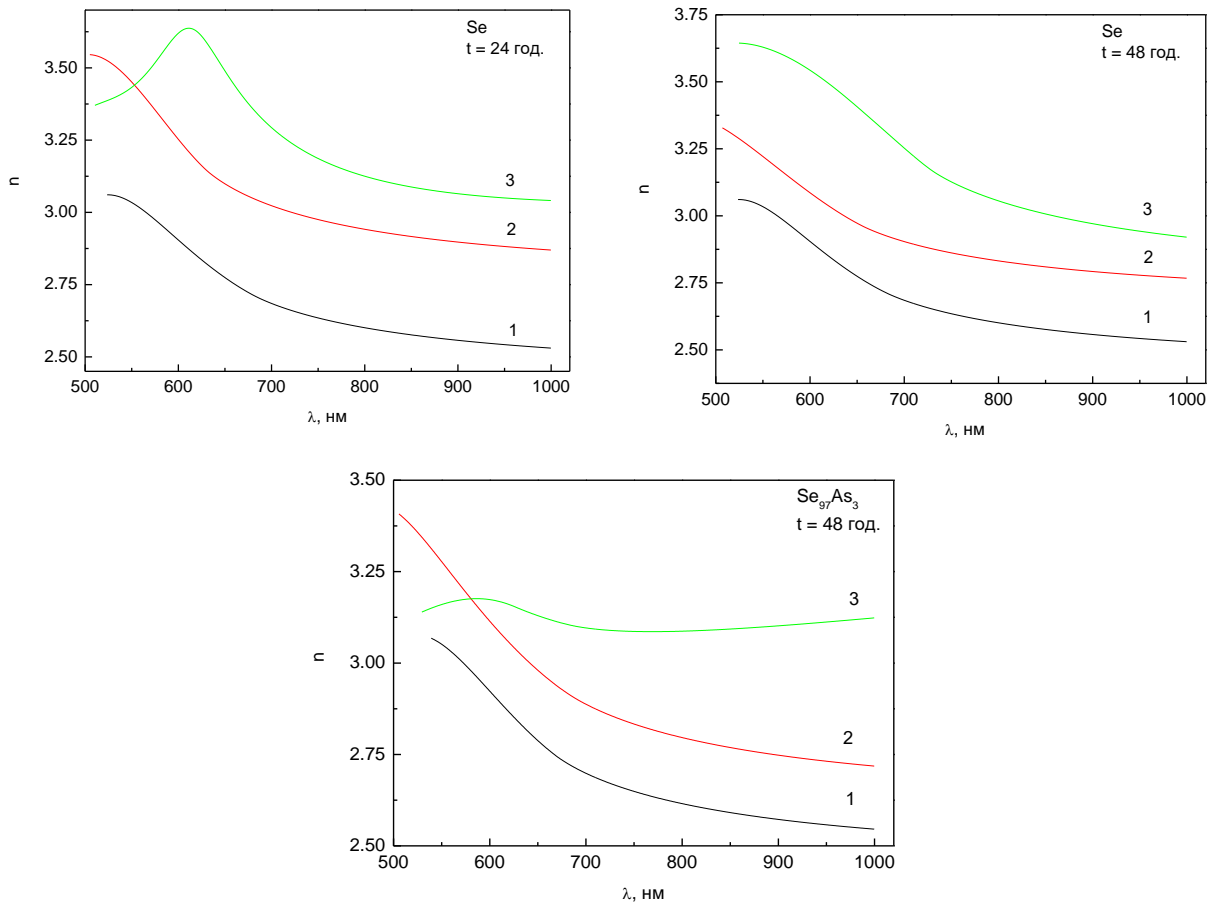


Рис. 5. Дисперсія показників заломлення n_2 , n_2' і n_3 номінально чистих (1) та модифікованих ртуттю протягом різного часу t (2, 3) аморфних плівок системи Se-As.

(1D) до двовимірної (2D) структури, яка є більш стабільною в порівнянні з (1D) структурою. Згідно результатів досліджень фотоіндукованого мас-транспорту в плівках системи Se-As та фізичних параметрів в стеклах системи Se-Sb цей перехід відбувається при вмісті As і Sb у складі зразків в околі 5 ат.%. [19, 20].

Для плівок $Se_{100-x}As_x$, витриманих в парах Hg, виявлені дещо інші значення величин псевдозабороненої зони та показників заломлення. Як видно з табл. 1 модифіковані ртуттю аморфні плівки Se-As характеризуються меншими значеннями ширини псевдозабороненої зони у порівнянні з номінально чистими плівками. Однак, різниця в значеннях E_g невелика. Можливо це пов'язано з тим, що край поглинання селеніду ртуті, який сформувався в приповерхневих шарах плівок після їх витримки в парах ртуті, близький до краю поглинання номінально чистих плівок. Зазначимо, що край фундаментального поглинання плівки HgSe, одержаної гідрохімічним синтезом, складає 2.0 eV [15].

Для показників заломлення модифікованих плівок ситуація відмінна. Згідно розрахунків, проведених з урахуванням багат шарового відбивання в зразках (рис. 1,б), показник заломлення n_3 приповерхневих шарів плівок складає 2,98 - 3,15 (табл. 1). Нагадаємо, що в цьому шарі сформувалися кристалічні включення HgSe. Різниця в значеннях n_3 обумовлена, найбільш ймовірно, розмірами включень та ступенем

їх відхилення від стехіометрії.

Значно більші зміни виявлені в значеннях показника заломлення n_2' внутрішніх шарів модифікованих ртуттю плівок. Показники заломлення внутрішніх шарів плівок $Se_{100-x}As_x$ з $x = 0, 3, 5$ значно вищі ніж для номінально чистих плівок. При цьому виявлена суттєва різниця в значеннях n_2' плівок з вмістом As до і після 5 ат.%.

При збільшенні вмісту миш'яку у складі модифікованих плівок Se-As до 5 ат.% значення n_2' зменшується з 2,87 для Se до 2,72 для $Se_{95}As_5$. Для плівок $Se_{93}As_7$ і $Se_{91}As_9$ значення n_2' складають 2,53 і 2,56, відповідно. Тобто, зміна показника заломлення n_2' внутрішніх шарів плівок з вмістом As 7 і 9 ат.% набагато менша, ніж зміна n_2' для плівок з меншим вмістом миш'яку. Відмітимо, що і різниця в значеннях показника заломлення номінально чистих і внутрішніх шарів модифікованих плівок набагато менша, ніж в плівках з вмістом As 3 і 5 ат.% (табл. 1).

Така різниця в значеннях показників заломлення n_2' плівок системи Se-As з різним вмістом миш'яку пов'язана, на нашу думку, з меншим впливом ртуті на внутрішні шари плівок $Se_{93}As_7$ і $Se_{91}As_9$ за рахунок більшої стабільності їх структури в порівнянні зі структурою плівок Se, $Se_{97}As_3$ і $Se_{95}As_5$.

Висновки

Досліджені Х-променеві дифрактограми, спектри пропускання та дисперсія показників заломлення номінально чистих та модифікованих ртуттю аморфних плівок системи Se-As з вмістом миш'яку 3, 5, 7 і 9 ат.%. Показано, що витримка аморфних плівок в парах ртуті призводить до формування в їх приповерхневих шарах кристалічних включень селеніду ртуті. Встановлено, що з ростом вмісту As у складі номінально чистих аморфних плівок ширина їх псевдозаборононої зони E_g зменшується, а показник заломлення n_2 збільшується. Для плівок $Se_{100-x}As_x$ з $x = 5, 7$ виявлені зміни нахилів залежностей $E_g(x)$ і $n_2(x)$, які можуть бути пов'язані з наявністю в них топологічного переходу від одновимірної до двовимірної (більш стабільної) структури. Модифіковані ртуттю плівки характеризуються дещо меншими значеннями E_g і більшими значеннями показників заломлення внутрішніх (n_2') і приповерхневих (n_3) шарів плівок. За рахунок більш стабільної структури плівок з $x = 7$ і 9 вплив парів ртуті на величину n_2' суттєво менший.

Рубіш В.М. – завідувач Ужгородської лабораторії матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, доктор фіз.-мат. наук, професор;

Поп М.М. – доцент кафедри прикладної фізики Ужгородського національного університету, кандидат фіз.-мат. наук, доцент.

Пісак Р.П. – провідний інженер Ужгородської лабораторії матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації НАН України;

Дуркот М.О. – провідний інженер-технолог Ужгородської лабораторії матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації НАН України;

Соломон А.М. – старший науковий співробітник Інституту електронної фізики, кандидат фіз.-мат. наук;

Рубіш В.В. – провідний інженер Ужгородської лабораторії матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації НАН України;

Тягур Ю.І. – доцент кафедри приладобудування Ужгородського національного університету, кандидат фіз.-мат. наук.

Михайло О.А. – доцент кафедри міського будівництва та господарства Ужгородського національного університету, кандидат фіз.-мат. наук.

Кайнци Д.І. – завідувачка кафедри міського будівництва та господарства Ужгородського національного університету, кандидат фіз.-мат. наук.

Дзумедзей Р.О. – кандидат фіз.-мат. наук;

Борик В.В. – доцент, кандидат хімічних наук;

Матейк Г.Д. – доцент кафедри загальної та прикладної фізики Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, кандидат фіз.-мат. наук.

- [1] В.М. Рубіш, О.М.Грещук, М.О.Дуркот, Л.І.Макар, М.М.Поп, І.М.Юркін, В.О.Юхимчук, Т.І.Ясінко, *Структурні дослідження фоточутливих композитів «НЧ Au/плівка селену»*, Реєстрація, зберігання і оброб. даних, 22(4) 12-18 (2020); <https://doi.org/10.35681/1560-9189.2020.22.4.225889>.
- [2] В.М.Рубіш, С.М.Гасинець, М.О.Дуркот, Л.І. Макар, Р.П.Пісак, В.О. Стефанович, Т.І.Ясінко, С.А.Костюкевич, К.В.Костюкевич, *Вплив лазерного випромінювання та парів ртуті на структуру аморфних плівок $Se_{100-x}Te_x$* , Реєстрація, зберігання і обробка даних, 24(2) 3-10 (2022); <https://doi.org/10.35681/1560-9189.2022.24.2.274924>.
- [3] В.М. Рубіш, О.М. Грещук, М.О. Дуркот, Л.І. Макар, С.І. Мудрий, Р.П. Пісак, А.М. Соломон, І.І. Штаблавий, В.О. Юхимчук, Т.І. Ясінко, *Структура та морфологія поверхні модифікованих ртуттю тонких плівок селену*, Реєстрація, зберігання і обробка даних, 25(1) 22-31 (2023); <https://doi.org/10.35681/1560-9189.2023.25.1.286997>.
- [4] V.O. Yukhymchuk, V.M. Rubish, V.M. Dzhagan, O.M. Hreshchuk, O.F. Isaieva, N.V. Mazur, M.O. Durkot, A.A. Kryuchyn, V.K. Kyrylenko, V.M. Novichenko, V.V. Kremenyskyi, Z.V. Maksimenko, M.Ya. Valakh, *Surface-enhanced Raman scattering of As_2S_3 and Se thin films formed on Au nanostructures*, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 26(1), 049 (2023); <https://doi.org/10.15407/spqeo26.01.049>.
- [5] М.О.Дуркот, С.О.Костюкевич, К.В.Костюкевич, Л.І.Макар, Р.П.Пісак, В.М.Рубіш, І.М.Юркін, Т.І.Ясінко, *Структура та електропровідність модифікованих ртуттю аморфних плівок системи селен-телур*, Матеріали доповідей ІХ Української наукової конференції з фізики напівпровідників, 368-369 (2023).
- [6] V.M. Rubish, M.M. Pop, R.P. Pisak, L.I. Makar, M.O. Durkot, A.M. Solomon, O.O. Spesyvykh, V.V. Boryk, R.O. Dzumedzey, *Structural Studies of Mercury-Modified Amorphous Films of the Selenium-Antimony System*. Physics and Chemistry of Solid State, 25(1), 164 (2024); <https://doi.org/10.15330/pcss.25.1.164-169>.
- [7] А. Мешалкин, А.П. Паюк, Л.А. Ревуцкая, Е. Акимова, А.В. Стронский, А. Присакарь, Г. Тридух, В. Абашкин, А. Корчевой, В.Ю. Горонескуль, *Прямая запись поверхностного рельефа дифракционных решеток с использованием слоев селена как регистрирующих сред*, Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, 53. 240-247 (2018).
- [8] L.I. Makar, S. Mudry, L. Nykyruy, R.P. Pisak, V.M. Rubish, I. Shtablavyi, S.A. Bespalov, A.M. Solomon, R.S. Yavorskyi, *Formation of HgSe nanocrystalline inclusions in the matrix of amorphous selenium films*, Mat. Intern. Meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-6)». (Uzhgorod, Ukraine, 2020). P. 267.

- [9] А.М. Соломон, В.М. Рубіш, Р.П. Пісак, *X-променеві дослідження модифікованих ртуттю аморфних плівок селену*, Збірник матеріалів ювілейної конференції «30 років Інституту електронної фізики Національної академії наук України», 220-221 (2022).
- [10] V.K. Kyrylenko, V.M. Rubish, L.Nykyruy, R.P. Pisak, M.O. Durkot, Z.R. Zapukhlyak, V.I. Fedelezh, V.N. Uvarov, *Electrical properties of mercury modified amorphous selenium*, Mat. Intern. Meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-6)» (Uzhgorod, Ukraine, 2020). P. 138.
- [11] В.М. Рубіш, В.К. Кириленко, М.О. Дуркот, Л.І. Макара, А.А. Тарнай, Л. Никируй, *Вплив парів ртуті на електричні властивості аморфних плівок селену*, Мат. IV Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (АПФН-2021), Луцьк, 96–97 (2021).
- [12] V.M. Rubish, V.K. Kyrylenko, M.O. Durkot, L.I. Makar, R.P. Pisak, T.I. Yasinko, L.I. Nykyruy, Z.R. Zapukhlyak, *The influence of mercury concentration and temperature on the electrical resistance of Hg modified amorphous films*, Proc. XVII Freik Intern. Conf. «Physics and technology of thin films and nanosystems (ICPTTFN-XVIII)». Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2021). P. 190.
- [13] V.M. Rubish, V.K. Kyrylenko, M.O. Durkot, V.V. Boryk, R.O. Dzumedzey, I.M. Yurkin, M.M. Pop, Yu.M. Myslo, *The influence of mercury vapor on the electrical resistance of chalcogenide amorphous films*, Physics and Chemistry of Solid State, 24(2), 335 (2023); <https://doi.org/10.15330/pcss.24.2.335-340>.
- [14] В.М.Рубіш, В.К.Кириленко, Л.І.Никируй, Р.О.Дзумедзей, В.В.Борик, М.М.Поп, *Вплив парів ртуті на електричний опір аморфних плівок систем Se-As і Se-Sb*, Матеріали доповідей IX Української наукової конференції з фізики напівпровідників, 356-357 (2023).
- [15] М.А. Созанський, В.Є. Стаднік, П.Й Шаповал., Й.Й. Ягчишин, Р.І. Гладь, *Гідрохімічний синтез плівок меркурій селеніду (HgSe) на скляних підкладках*, Мат. IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи», Луцьк, 73-74 (2016).
- [16] J. Tauc, A. Menth, *States in the gap*, Journal of Non-Crystalline Solids, 8-10, 569 (1972); [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9).
- [17] А.Горват, П.П.Штець, *Фото- і термоіндуковані ефекти в аморфних плівках Sb_xSe_{100-x}* , Реєстрація, зберігання і обробка даних. Щорічна підсумкова наукова конференція: збірник за ред. В.В. Петрова. Київ: ІПРІ НАН України, 42-45 (2014).
- [18] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*. (Oxford university press, 2012).
- [19] M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, *Selective light-induced mass transport in amorphous As_xSe_{100-x} films driven by the composition tuning: Effect of temperature on maximum acceleration*, Journal of Non-Crystalline Solids, 493, 86 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.038>.
- [20] В. М. Рубіш, П. П. Штець, В. В. Рубіш, *Здатність до склоутворення і властивості стекол у системі Sb-Se*, Журнал фізичних досліджень 7(3) 324-329 (2003); <https://doi.org/10.30970/jps.07.324>.

V.M. Rubish^{1,2}, M.M.Pop^{1,2}, R.P. Pisak¹, M.O. Durkot¹, A.M. Solomon³, V.V. Rubish³,
Yu.I. Tyagur², O.A. Mykaylo², D.I. Kaynts², R.O. Dzumedzey⁴, V.V. Boryk⁴,
G.D. Mateik⁵

Structure and Optical Characteristics of Mercury-Modified $Se_{100-x}As_x$ Amorphous Films

¹ Institute for Information Recording, NAS of Ukraine, Uzhgorod Ukraine, center.uzh@gmail.com

² Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine

³ Institute of Electron Physics, NAS of Ukraine, Uzhgorod Ukraine

⁴ Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine

⁵ Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas Ivano-Frankivsk, Ukraine

The structure and optical characteristics (transmission spectra and dispersion of the refraction index) of nominally pure and mercury-modified amorphous $Se_{100-x}As_x$ films ($x = 0, 3, 5, 7, 9$) were studied. It was ascertained that nominally pure films are X-ray amorphous. Exposure of the films in mercury vapor leads to the formation of HgSe crystalline inclusions in their near-surface layers. The width of the pseudo-forbidden gap E_g and the refraction indices n_2 , n_2' and n_3 of both nominally pure (n_2) and those exposed to mercury vapor (n_2' and n_3) films were determined. Significant changes in the n_2' and n_3 values of amorphous films are caused by structural transformations that occur in them during modification.

Keywords: chalcogenide amorphous films, X-ray diffractometry, structure, transmission spectra, dispersion of the refraction index.