

В.М. Рубіш¹, **В.К. Кириленко**¹, М.О. Дуркот¹, В.В. Борик², Р.О. Дзумедзей²,
І.М. Юркін³, М.М. Поп^{1,3}, Ю.М. Мисло³

Вплив парів ртуті на електричний опір халькогенідних аморфних плівок

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

²Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, Івано-Франківськ, Україна

³Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна,

З використанням планарних структур «шар Ni – халькогенідні аморфна плівка - шар Ni» та зразків «графітовий зонд - халькогенідна аморфна плівка графітовий зонд» досліджено вплив парів ртуті на електричний опір аморфних плівок систем Se-Te, Se-Sb і Se-As. Встановлено, що витримка зразків в парах ртуті призводить до зменшення їх електричного опору на 4-7 порядків. З підвищенням температури і концентрації ртуті час переходу з високоомного стану в низькоомний зменшується. При введенні в аморфний селен Te, Sb та As і збільшенні їх концентрації у складі плівок час переходу зростає, а величина зміни опору зменшується. Встановлено, що зміна опору визначається в основному зміною поверхневої електропровідності халькогенідних плівок. Зменшення електричного опору селеновмісних аморфних плівок, модифікованих ртуттю, викликане формуванням в їх матриці кристалічних включень HgSe.

Ключові слова: халькогенідні аморфні плівки, електричний опір, модифікування плівок ртуттю, селенід ртуті, сенсори наявності ртутних парів.

Подано до редакції 28.01.2023; прийнято до друку 6.06.2023.

Вступ

При дослідженні електричних та оптичних властивостей напівпровідникових матеріалів було виявлено, що витримка аморфних плівок селену в парах ртуті призводить до збільшення їх електропровідності на 5-6 порядків [1]. Виявлений ефект свідчить про можливість використання даного матеріалу в якості активного елементу чутливих сенсорів наявності ртутних парів. Причина суттєвого зростання електропровідності, на думку автора даної роботи, найбільш ймовірно обумовлена формуванням в аморфній матриці Se кристалічних включень селеніду ртуті (HgSe). При цьому зроблено припущення, що селенід ртуті, який утворюється в результаті взаємодії ртуті з аморфним селеном є нестехіометричним (переважають атоми Se) Подібний висновок напрашується з результатів проведених нами досліджень структури та морфології поверхні

модифікованих ртуттю аморфних плівок селену методами X-променевої дифрактометрії, раманівської спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) [2-4]. На дифрактограмах аморфних плівок Se, витриманих в парах ртуті, виявлені рефлекси, інтенсивність яких зростає зі збільшенням часу витримки [2, 4]. Положення цих рефлексів добре узгоджується з положенням рефлексів на дифрактограмах кристалічного HgSe, одержаного гідрохімічним методом з використанням водних розчинів різних речовин: HgCl₂, SeCl₄ і (N₂H₄·H₂O) [5], Hg(CH₃COO)₂ і SeCl₄ [6] в присутності N₂H₄·H₂O, Hg(NO₃)₂ і Na₂SeSO₃ [7]. В раманівських спектрах модифікованих ртуттю аморфних плівок Se виявлені слабкі смуги [3], характерні для аналогічних спектрів нанокристалів HgSe, отриманих методом хімічного осадження парів Hg і Se в цеолітових матрицях майже сферичної пори Nd-Y [8].

Включення іншої фази добре проявляються і на

СЕМ-зображеннях поверхонь модифікованих ртуттю аморфних плівок селену [2]. Наведені в роботах [2-4] результати досліджень дозволяють із значною мірою достовірності стверджувати, що структура фази, яка формується в матриці аморфних плівок Se при їх модифікуванні ртуттю, відповідає структурі HgSe в кубічній модифікації.

В якості перспективних матеріалів для створення сенсорів наявності ртутних парів в оточуючому середовищі можуть бути використані і аморфні плівки Se-Te, Se-Sb і Se-As з невеликим вмістом Te, Sb і As (до 15 ат.%). У порівнянні з плівками Se, плівки цих систем мають вищі температури розм'якшення і кристалізації і, відповідно, є більш стабільними та стійкими до спонтанної кристалізації [9-11].

Зазначимо, що результати досліджень, наведених в [1-4], стосуються статичного режиму модифікування ртуттю аморфних плівок селену. Вимірювання проводились через певний час після витримки аморфних плівок в парах ртуті. З точки зору практичного застосування селеновмісних аморфних плівок представляють інтерес дослідження їх електричних властивостей в процесі модифікування ртуттю. Крім того, відзначимо, що швидкість випаровування ртуті, а, відповідно, її концентрація та тиск насичених парів у певному об'ємі визначаються розміром відкритої поверхні краплі ртуті та температурою [12]. Відповідно, ці параметри суттєво впливатимуть на швидкість формування включень HgSe та електричний опір плівок.

У зв'язку з вищенаведеним, представляють інтерес дослідження впливу температури, концентрації ртуті та хімічного складу на електричні характеристики аморфних плівок систем Se-Te(Sb,As). Саме вирішенню цих питань присвячена дана робота.

I. Методика експерименту

Дослідження залежностей електричного опору (R) аморфних плівок систем Se-Te, Se-Sb і Se-As з невеликим вмістом Te, Sb і As від часу витримки (t) в парах ртуті проводились в спеціальних герметичних контейнерах в інтервалі температур 287-296 К на планарних структурах «шар Ni-халькогенідна аморфна плівка (ХАП) - шар Ni» та структурах «графітовий зонд (ГЗ)- халькогенідна аморфна плівка (ХАП)- графітовий зонд(ГЗ)». Тиск насичених парів ртуті при таких температурах складає 0.066-0.152 Па, а концентрація – 5.6-13.3 мг/м³.

Для досліджень електричних властивостей структур «шар Ni-ХАП-шар Ni» був використаний комбінований метод [13], який дозволяє вимірювати залежності $R(t)$ плівок при зміні часу їх модифікування ртуттю. Послідовність операцій по виготовленню планарних зразків «шар Ni-халькогенідна плівка-шар Ni» наступна. На скляну підкладку наносився напівпрозорий шар Ni товщиною 50-150 нм, на якому шляхом скрайбування формувалася розрив шириною 0.3-0.4 мм. Для цього був використаний еліптичний скрайбер. На ділянку розриву через маску наносилися аморфні плівки Se та

Se_{100-x}Te_x товщиною 150-300 нм. Аморфні плівки даних складів одержували методом вакуумного випаровування склоподібного Se та полікристалічних сплавів Se_{100-x}Te_x ($3 \leq x \leq 15$) із квазізамкнених ефузійних комірок на скляні підкладки з шаром нікелю.

В ряді експериментів по впливу парів ртуті на електричний опір аморфних плівок систем Se-Sb і Se-As були використані структури «(ГЗ)-ХАП- (ГЗ)». Діаметр зондів складав 0.5 мм, а відстань між ними можна змінювати в межах від 2 до 5 мм. До переваг таких структур належать простота якісного очищення контактуючих поверхонь вимірювальної системи та конструктивно закладена стабільність відстані між зондами. Важливим є також спрощення конструкції зразків «ГЗ-ХАП-ГЗ» внаслідок відсутності етапу напилення металічних контактів. В такій конструкції вимірювальної комірки товщина халькогенідної плівки складала ~ 1 мкм.

II. Експериментальні результати

На рис. 1 наведені залежності електричного опору планарних зразків «шар Ni-плівка Se-шар Ni» від часу їх модифікування ртуттю при різних температурах оточуючого середовища та концентраціях ртуті(початок активування аморфного селену ртуттю на рисунках відмічений стрілкою вгору(↑)). Безпосередньо на рисунках вказані товщина плівки селену (d_{Se}), площа краплі ртуті (S_{Hg}) і температура, при якій проводилися вимірювання залежності опору зразків від часу їх модифікування ртуттю. Товщина шару Ni складала 60-70нм. В експериментах використовували посудини, площа краплі ртуті в яких складала 7 і 70 мм².

З рис.1 видно, що існує латентний період, протягом якого опір планарного зразка залишається майже незмінним. Його тривалість, у залежності від концентрації ртуті і температури, складає від декількох хвилин до однієї години. У подальшому опір планарних зразків різко зменшується (на 4-6 порядків). Для деяких конструкцій зразків було виявлено зменшення опору майже на 7 порядків [14]. З підвищенням температури тривалість латентного періоду зменшується, а швидкість зміни опору зростає. Така ж картина спостерігається і при збільшенні концентрації ртуті. Подібні результати (різке зменшення опору на 4-6 порядків) були одержані і при використанні зразків «шар Cr-плівка Se-шар Cr» [15]. Пояснення такого ходу залежностей $R(t)$ можна дати з позиції структурних змін, які відбуваються в аморфних плівках Se при їх модифікуванні ртуттю. В [16, 17] на основі раманівських досліджень було зроблено висновок, що матриця аморфної плівки Se побудована як елементами кілець Se₈, так і елементами спіралевидних ланцюжків Se_n. Протягом латентного періоду відбувається взаємодія атомів Se і Hg, яка завершується формуванням у приповерхневому шарі селену острівцевої-місткової структури HgSe. Результати досліджень структури модифікованих ртуттю аморфних плівок Se [2-4] не заперечують цей

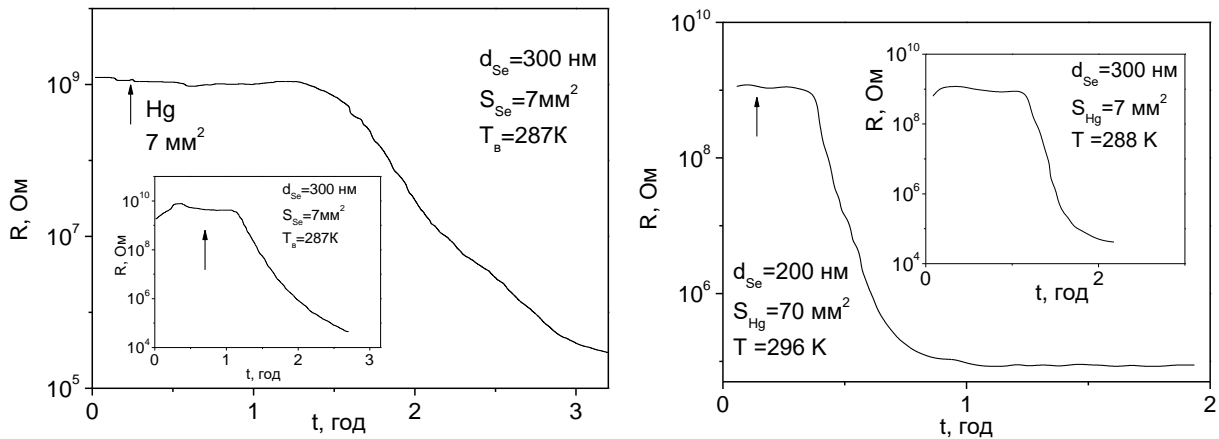


Рис.1. Залежності електричного опору планарних структур «шар Ni-аморфна плівка Se-шар Ni» від часу витримки в парах ртуті (пояснення на рисунку і в тексті).

висновок. У подальшому, збільшення часу витримки плівок в парах ртуті призводить до суттєвого зростання розмірів острівців і підсилення місткового зв'язку між ними. Саме цим можна пояснити ефект різкого зменшення електричного опору модифікованих ртуттю зразків «шар Ni(Cr)- аморфна плівка Se-шар Ni(Cr)».

На рис. 2 наведена залежність опору зразка від часу активування ртуттю для випадку, коли у процесі вимірювання опору змінювалася концентрація ртуті (у вимірювальний контейнер по чергово вводилися і виводилися посудини з різною S_{Hg}). Момент виведення посудини на рис.2 позначено стрілкою вниз (\downarrow). Видно, що при введенні посудин з ртуттю в вимірювальний контейнер на залежності $R(t)$ спостерігаються ділянки, де опір зразка різко зменшується. Швидкість зміни опору зразка суттєво зменшується при зменшенні динамічної концентрації ртуті, тобто при заміні посудини з Hg площею 70 мм^2 на посудину з $S_{Hg}=7 \text{ мм}^2$. Наявність на залежності електричного опору зразка «шар Ni-плівка Se-шар Ni» від часу його витримки в парах ртуті ділянок, де опір практично не змінюється (після виведення посудин з Hg), дозволяє стверджувати про здатність «запам'ятовувати» концентрацію ртуті, яку він увібрав до виведення посудини з ртуттю з вимірювального контейнера.

На рис. 3 наведені залежності $R(t)$ для зразків «шар Ni - плівка $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ - шар Ni». Як і для аморфних плівок Se, модифікування ртуттю аморфних плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ ($x=3, 5, 10$ і 15) призводить до зменшення їх електричного опору на 4-6 порядків. Видно, що при збільшенні концентрації Te у складі плівок системи Se-Te величина зміни опору при переході з високоомного стану в низькоомний зменшується, а час переходу і латентний період зростають. Це може свідчити про зменшення лабільності структурної сітки плівок системи Se-Te при заміщенні атомів селену на атоми Te. Як відмічалось вище, структурна сітка аморфної плівки селену побудована елементами кілець Se_3 і ланцюжків Se_n . При заміні атомів Se атомами Te в плівках $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ атоми телуру статистично рівномірно заміщують атоми Se в цих ланцюжкових угрупованнях. Це, у свою чергу, призводить до

скорочення протяжності ланцюжків Se_n і, як наслідок, до зменшення кількості атомів Se, які можуть провзаємодіяти з ртуттю. Як і для аморфних плівок селену, при витримці плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ в парах ртуті в аморфній матриці відбувається формування включень HgSe [17], яке призводить до різкого зменшення електричного опору планарних структур «шар Ni - плівка $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ - шар Ni». По даним раманівських досліджень включень HgTe в модифікованих ртуттю плівках $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ не виявлено [17].

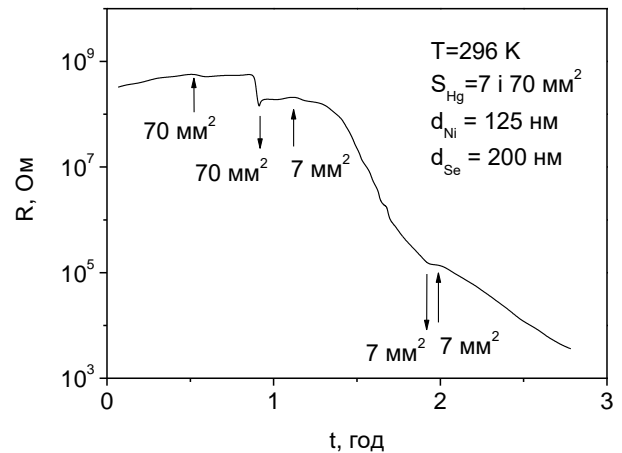


Рис.2. Залежність електричного опору планарної структури «шар Ni-аморфна плівка Se-шар Ni» для випадку, коли у процесі вимірювання опору змінювалася концентрація ртуті(пояснення на рисунку і в тексті).

Експерименти показали, що хід залежностей опору планарних структур «шар Ni(Cr)-плівка ХАП-шар Ni(Cr)» практично не залежить від товщини халькогенідної плівки. Нагадаємо, що товщина халькогенідних плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 15$) в цих експериментах складала 150-300 нм. Це дозволяє нам зробити висновок, що зміна електричного опору таких планарних структур визначається в основному зміною поверхневої електропровідності халькогенідних плівок. Цей висновок підтверджується результатами досліджень впливу парів ртуті на електричний опір халькогенідних плівок при використанні зразків «ГЗ-ХАП-ГЗ». Товщина халькогенідних плівок

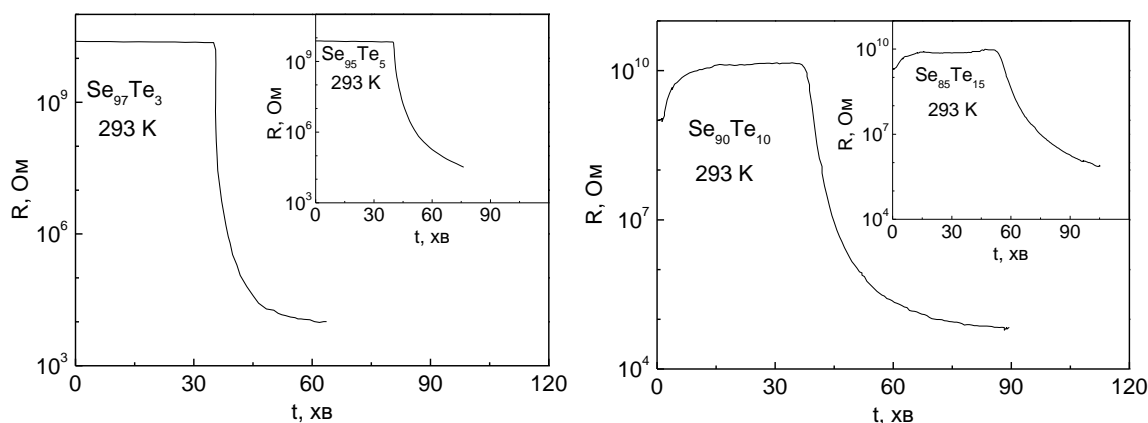


Рис.3. Залежності електричного опору планарних структур «шар Ni-плівка $Se_{100-x}Te_x$ – шар Ni» від часу витримки в парах ртуті.

$Se_{100-x}Sb(As)_x$ ($x=0, 3, 7$) у цих експериментах складала ~ 1 мкм.

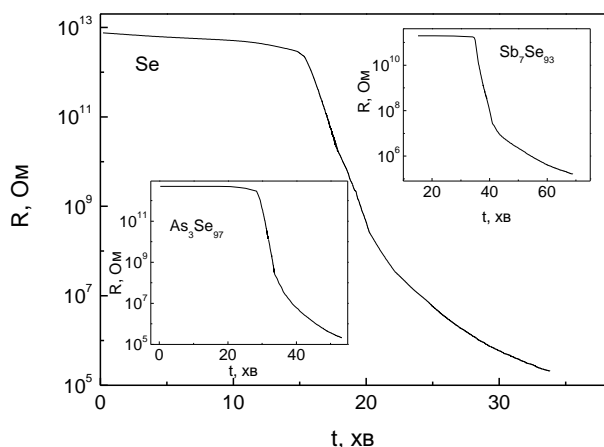


Рис.4. Залежності електричного опору зразків «графітовий зонд – халькогенідна аморфна плівка-графітовий зонд» від часу витримки в парах ртуті.

Залежності електричного опору деяких зразків «ГЗ - плівка $Se_{100-x}Sb(As)_x$ - ГЗ» від часу їх витримки в парах ртуті при температурі 283-287 К наведені на рис. 4. Видно, що залежності $R(t)$ зразків «ГЗ - плівка $Se_{100-x}Sb(As)_x$ - ГЗ» подібні таким же залежностям, наведеним на рис. 1 і 3. Зважаючи на результати досліджень, наведених вище, можна теж вважати, що зменшення електричного опору модифікованих ртуттю зразків «ГЗ-ХАП-ГЗ» обумовлене формуванням у приповерхневих шарах халькогенідних плівок кристалічних включень HgSe. З рис. 4 видно, що зі збільшенням вмісту Sb і As у складі плівок латентний період, протягом якого опір практично не змінюється, збільшується. Зростає при цьому і час переходу з високоомного стану в низькоомний. Як і для плівок $Se_{100-x}Te_x$ це обумовлено скороченням протяжності ланцюжків Se_n за рахунок утворення структурних елементів $Sb(As)Se_{3/2}$ [10], в яких гетерополярні зв'язки Sb-Se і As-Se більш стійкі, ніж гомополярні Se-Se. Відповідно, кількість атомів Se, які можуть про взаємодіяти з атомами Hg з утворенням HgSe, значно менша.

Висновки

В результаті досліджень залежностей електричного опору аморфних плівок Se, $Se_{100-x}Te_x$, $Se_{100-x}Sb_x$ і $Se_{100-x}As_x$ від часу їх витримки в парах ртуті встановлено:

Існує латентний період, протягом якого опір зразків практично незмінний. Його тривалість у залежності від концентрації ртуті, температури та хімічного складу плівок складає від декількох хвилин до однієї години.

Подальше збільшення часу витримки халькогенідних плівок в парах ртуті призводить до зменшення їх електричного опору на 4-7 порядків. Зменшення електричного опору визначається в основному збільшенням поверхневої електропровідності плівок в наслідок формування в їх приповерхневих шарах кристалічних включень селеніду ртуті.

Час переходу плівок з високоомного стану в низькоомний з підвищенням температури та концентрації ртуті зменшується. При збільшенні вмісту Te, Sb і As у складі плівок час переходу зростає, а величина зміни опору зменшується.

Одержані результати свідчать про можливість використання аморфних плівок систем Se-Te, Se-Sb і Se-As в якості чутливих елементів електричних сенсорів наявності ртутних парів.

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

Кириленко В.К. – провідний інженер-конструктор 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;

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

<p>Дзумедзей Р.О. – кандидат фіз.-мат. наук; Юркін І.М. – доцент інженерно-технічного факультету Ужгородського національного університету, кандидат фіз.-мат. наук; Поп М.М. – докторант фізичного факультету Ужгородського національного університету, кандидат</p>	<p>фіз.-мат. наук; Мисло Ю. М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри твердотільної електроніки та інформаційної безпеки Ужгородського національного університету.</p>
---	---

- [1] М.И. Корсунский, *Аномальная фотопроводимость и спектральная память в полупроводниковых системах*, Москва: Наука, 319 (1978).
- [2] L.I. Makar, S. Mudry, L. Nykyruy, R.P. Pisak, V.M. Rubish, I. Shtablayvi, 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, 267 (2020).
- [3] О.М. Грещук, В.О. Юхимчук, Л.І. Макар, В.М. Рубіш, М.М. Поп, Т.І. Ясінко, Ю.В. Бендзо, Т.М. Заяць, *Дослідження модифікованих ртуттю аморфних плівок Se методом раманівської спектроскопії*, Матеріали школи-конференції молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2021)», Ужгород, Україна, 211-213 (2021).
- [4] 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).
- [5] M. Esmaeili-Zare, M. Salavati-Niasari, A. Sobhani, *Simple sonochemical synthesis and characterization of HgSe nanoparticles*, Ultrasonics Sonochemistry, 19, 5, 1079 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.01.013>.
- [6] M. Salavati-Niasari, M. Esmaeili-Zare, A. Sobhani, *Cubic HgSe nanoparticles: sonochemical synthesis and characterisation*, Micro & Nano Letters, 7, 12, 1300 (2012); <https://doi.org/10.1049/mnl.2012.0709>.
- [7] М.А. Созанський, В.С. Стаднік, П.Й. Шаповал, Й.Й. Ятчишин, Р.І. Гладь *Гідрохімічний синтез плівок ртуті селену (HgSe) на скляних підкладах*, Мат. IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи», Луцьк, 73-74 (2016).
- [8] A.M.M. Abeykoon, M. Castro-Colin, E.V. Anokhina, M.N. Iliev, W. Donner, M. Brunelli, A.J. Jacobson, S.C. Moss, *X-Ray scattering studies of HgSe nanoclusters in zeolite*, Metallurgical and materials transactions A, 39 A, 3179 (2008); <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9563-9>.
- [9] J. Sarrach, J.P. Neufville, W.L. Haworth, *Studies of amorphous Ge-Se-Te alloys. I Preparation and calorimetric observations*, J. Non-Cryst. Solids, 22, 2, 245 (1976); [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(76\)90057-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(76)90057-0).
- [10] А.П. Шпак, В.М. Рубіш, *Склоутворення і властивості сплавів в халькогенідних системах на основі миш'яку та сурми*, К.: ІМФ НАНУ, 120 (2006).
- [11] D.G. Georgiev, P. Boolchand, *Rigidity transitions and molecular structure of As_xSe_{1-x} glasses*, Phys. Rev. B, 62, 14, R9228 (2000); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.R9228>.
- [12] В.М. Рубіш, В.К. Кириленко, М.О. Дуркот, Л.І. Макар, 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).
- [13] В.К. Кириленко, В.М. Мар'ян, М.О. Дуркот, В.М. Рубіш, *Дослідження аморфних халькогенідних матеріалів елементів пам'яті на основі фазових переходів*, Реєстрація, зберігання і обробка даних, 16, 2, 7-13 (2014).
- [14] В.М. Рубіш, В.К. Кириленко, Л.І. Макар, М.О. Дуркот, М.М. Поп, *Електропровідність модифікованих ртуттю аморфних плівок системи селен-телур*, Збірник матеріалів ювілейної конференції «30 років Інституту електронної фізики Національної академії наук України», 222-223 (2022).
- [15] V.K. Kurylenko, 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, 138 (2020).
- [16] В.М. Рубіш, В.К. Кириленко, Л.І. Макар, М.О. Дуркот, М.М. Поп, *Електропровідність модифікованих ртуттю аморфних плівок системи селен-телур*, Збірник матеріалів ювілейної конференції «30 років Інституту електронної фізики Національної академії наук України», 222-223 (2022).
- [17] 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).

V.M. Rubish¹, **V.K. Kyrylenko**¹, M.O. Durkot¹, V.V. Boryk², R.O. Dzumedzey²,
I.M. Yurkin³, M.M. Pop^{1,3}, Yu.M. Myslo³

The influence of mercury vapor on the electrical resistance of chalcogenide amorphous films

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

²*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine*

³*Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine,*

Using the planar structures "Ni layer - chalcogenide amorphous film - Ni layer" and "graphite probe - chalcogenide amorphous film-graphite probe" samples, the influence of mercury vapor on the electrical resistance of amorphous films of the Se-Te, Se-Sb and Se-As systems was investigated. It was established that exposure of samples in mercury vapor leads to a decrease in their electrical resistance by 4-7 orders of magnitude. As the temperature and mercury concentration increase, the transition time from a high-resistance state to a low-resistance state decreases. When introducing Te, Sb, and As into amorphous selenium and increasing their concentration in the composition of the films, the transition time increases, and the value of the change in resistance decreases. It was established that the change in resistance is mainly determined by the change in surface conductivity of chalcogenide films. A decrease in the electrical resistance of selenium-containing amorphous films modified with mercury is caused by the formation of HgSe crystalline inclusions in their matrix.

Keywords: chalcogenide amorphous films, electrical resistance, mercury film modification, mercury selenide, mercury vapor sensors.