

PACS: 68.35.bj, 81.05.Gc

ISSN 1729-4428 (Print)
ISSN 2309-8589 (Online)

В.М. Рубіш^{1,2}, М.М. Поп^{1,2}, Р.П. Пісак¹, Л.І. Макар¹, М.О. Дуркот¹, А.М. Соломон³,
О.О. Спесивих², В.В. Борик⁴, Р.О.Дзумедзей⁴

Структурні дослідження модифікованих ртуттю аморфних плівок системи селен-сурма

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

²Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна,

³Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород,

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

З використанням методів Х-променевої дифрактометрії та раманівської спектроскопії досліджена структура модифікованих ртуттю аморфних плівок системи Se-Sb. Встановлено, що структура фази, яка сформувалася в аморфній матриці плівок після їх витримки в парах ртуті, відповідає структурі кристалічного селеніду ртуті в кубічній модифікації.

Методами Х-променевої дифрактометрії та раманівської спектроскопії досліджена структура номінально чистих і модифікованих ртуттю аморфних плівок $Se_{100-x}Sb_x$ ($x=3,5,7,9$). Показано, що матриця номінально чистих плівок побудована в основному елементами кілець Se_8 та спіральної ланцюжків Se_n і містить певну кількість структурних угруповань $SbSe_{3/2}$. Витримка плівок в парах ртуті призводить до формування в їх приповерхневих шарах кристалічних включень селеніду ртуті ($HgSe$) в кубічній модифікації, а також до активування процесу утворення і росту в об'ємі плівок кристалічних включень Se тригональної модифікації в об'ємі плівок.

Ключові слова: халькогенідні аморфні плівки, Х-променева дифрактометрія, раманівська спектроскопія, структура.

Подано до редакції 26.10.2023; прийнято до друку 07.03.2024.

Вступ

Результати досліджень електричних характеристик аморфних плівок Se , $Se_{100-x}Te_x$, $Se_{100-x}Sb_x$ і $Se_{100-x}As_x$ дозволили авторам робіт [1-10] зробити висновок про можливість їх використання в якості чутливих елементів сенсорів наявності в оточуючому середовищі парів ртуті. Цей висновок базується на ефекті різкого зменшення (на 4-7 порядків) електричного опору (R) плівок при їх модифікуванні ртуттю.

Вимірювання зміни R халькогенідних аморфних плівок (ХАП) від часу витримки (t) в парах ртуті проводились з використанням як планарних структур «шар $Ni(Cr)$ -ХАП-шар $Ni(Cr)$ » [1-7, 9] так і зразків «графітовий зонд-ХАП-графітовий зонд» [1,8,10].

При цьому, в обох випадках, одержані подібні залежності R від t . Це свідчить про те, що зміна електричного опору селеновмісних аморфних плівок, модифікованих ртуттю, визначається в основному зміною поверхневої електропровідності плівок.

Проведений аналіз результатів, одержаних в [1-10] дозволяє зробити наступні висновки: 1 – найбільш чутливими до дії парів ртуті є аморфні плівки Se ; 2 – 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; 3 – з підвищенням температури та концентрації Hg час переходу з високоомного стану в низькоомний зменшується; 4 – при введенні в аморфний селен телуру, сурми та миш'яку і збільшенні їх концентрації у складі плівок час

переходу зростає, а величина зміни опору зменшується.

Дослідження структури та морфології поверхні модифікованих ртуттю аморфних плівок Se і $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ ($3 \leq x \leq 15$) методами X-променевої дифрактометрії, раманівської спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії, результати яких наведені в [11-15], показали, що витримка плівок вказаних вище складів в парах ртуті призводить до формування в їх матриці кристалічних включень HgSe , які мають високу електропровідність. Саме утворенням таких включень зумовлено різке зменшення електричного опору аморфних плівок Se і $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ при їх модифікуванні ртуттю.

Зважаючи на результати структурних досліджень модифікованих ртуттю аморфних плівок системи Se-Te , автори робіт [1, 8, 10] зробили припущення, що формування кристалічних включень селеніду ртуті в аморфних матрицях зумовлено суттєве зменшення електричного опору і плівок систем Se-Sb і Se-As . Для підтвердження факту формування включень HgSe в модифікованих ртуттю аморфних плівках даних систем необхідні прямі дослідження їх структури.

В даній роботі наведені результати досліджень методами X-променевої дифрактометрії та раманівської спектроскопії структури модифікованих ртуттю аморфних плівок системи Se-Sb .

I. Методика експерименту

Аморфні плівки $\text{Se}_{100-x}\text{Sb}_x$ ($x=3,5,7$ і 9) товщиною ~ 1 мкм одержували методом вакуумного випаровування стекл відповідних складів із квазізамкнених ефузійних комірок на невідігрівані скляні підкладки. Модифікування плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Sb}_x$ здійснювалося в спеціальних герметичних контейнерах шляхом їх витримки в парах ртуті протягом 48 та 120 год. при кімнатних температурах. При таких температурах (295-297 К) значення тиску насичених парів Hg та її концентрації складають 0.193-0,228 Па і 15.7-18.4 мг/м³, відповідно.

X-променеві дослідження аморфних та модифікованих ртуттю плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Sb}_x$ проводились на модернізованій рентгенівській установці «ДРОН-4» з використанням CuK_α -випромінювання ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) та нікелевого фільтру.

Дослідження раманівських спектрів номінально чистих та модифікованих ртуттю плівок системи Se-Sb проводились при $T_{\text{кімн.}}$ на раманівському мікроскопі Xploa Plus фірми Horiba Scientific ($\lambda_{\text{збудж.}}=532 \text{ нм.}$). Вимірювання проводилось при різних потужностях лазерного випромінювання та режимах експозиції: ПІ – (0.1 мВт, 2 с, 100 імп.); ПІІ – (10 мВт, 2 с, 20 імп.).

II. Експериментальні результати

X-променеві дифрактограми витриманих в парах ртуті протягом 48 і 120 год. аморфних плівок $\text{Se}_{97}\text{Sb}_3$ і $\text{Se}_{93}\text{Sb}_7$ наведені на рис. 1. Видно, що на

дифрактограмах модифікованих ртуттю плівках чітко проявляються добре виражені рефлекси при 23.5, 25.27, 29.3, 41.9 та 49.6 град. ($\text{Se}_{97}\text{Sb}_3$) і 24.0, 25.3, 29.6, 41.95 та 49.6 град. ($\text{Se}_{93}\text{Sb}_7$). Для інших складів модифікованих плівок положення цих рефлексів відрізняється не більше ніж на 0.5 град.

Однак, необхідно зауважити, що зі збільшенням вмісту сурми у складі модифікованих ртуттю в однакових умовах плівок інтенсивність рефлексів зменшується. Відмітимо, що дифрактограми аморфних плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Sb}_x$, витриманих в парах ртуті за порівняно короткий проміжок часу (1-3 год.), практично не відрізняються від дифрактограм номінально чистих плівок, на яких будь-які виражені рефлекси відсутні. Із збільшенням часу витримки в парах ртуті рефлекси стають більш вираженими. Подібна картина була виявлена і при дослідженні X-променевих дифрактограм модифікованих ртуттю аморфних плівок Se [11-13, 15].

Слабкий рефлекс при 25.23 град. на дифрактограмі плівки Se товщиною 700 нм проявився тільки після 6 год. її витримки в парах ртуті при $T=290 \text{ К}$. Після 48 год. витримки плівки Se в ртутних парах на дифрактограмі були виявлені добре виражені рефлекси при 25.37, 29.33, 41.99 і 49.65 град. [11, 13]. Ще більш виражені рефлекси при 25.2, 29.1, 42 і 49,6 град. проявилися на дифрактограмі плівки Se після її модифікування ртуттю при 283 К протягом тижня [12, 13, 15].

Як впливає з наведених даних, існує певна невідповідність положення рефлексів на дифрактограмах плівок селену, витриманих в парах ртуті при різних температурах та часах витримки. Така невідповідність може бути пов'язана як з різницею в юстуванні зразків, так із ступенем відхилення кристалічних включень HgSe від стехіометрії.

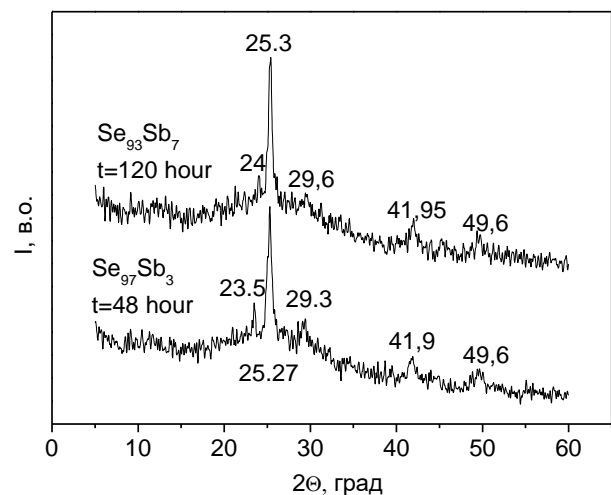


Рис. 1. X-променеві дифрактограми аморфних плівок $\text{Se}_{97}\text{Sb}_3$ і $\text{Se}_{93}\text{Sb}_7$, витриманих в парах ртуті 48 і 120 год, відповідно.

Дифрактограми тригонального селену та HgSe , побудовані згідно даних робіт [16] і [17], відповідно, містять рефлекси:

Se
23.51, 29.7, 41.33, 43.65, 45.36, 48.09, 51.71, 55.61
і 56.11 град.
HgSe
25.39, 29.73, 42.43, 50.12, 52.46, 61.48, 67.5, 69.5
град.

Подібні до наведених для тригонального селену рефлексії при 23.59, 29.85, 41.54, 45.58, 48.27 і 51.72 град. були виявлені і на дифрактограмі закристилізованої аморфної плівки Se [13, 18] (кристалізація плівки Se товщиною 1000 нм здійснювалася шляхом її нагрівання до 423 К при швидкості нагрівання 6 К/хв.).

Дифрактограма плівки селеніду ртуті, одержаної гідрохімічним синтезом [19] з використанням водного розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ і Na_2SeSO_3 , містить яскраво та слабо виражені рефлексії при 25.84, 29.73, 34.5, 42.51, 50.08, 61.37, 64.19, 67.56 і 77.11 град. Практично при таких же положеннях виявлено рефлексії і на дифрактограмах кристалічного селеніду ртуті, одержаного гідрохімічним синтезом з використанням водних розчинів HgCl_2 , SeCl_4 і $(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ [20] та $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ і SeCl_4 в присутності $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [21].

Аналіз наведених вище літературних та одержаних нами (рис. 1) даних X-променевої досліджень дозволяє стверджувати, що структура фази, яка формується в матриці аморфних плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Sb}_x$ при їх модифікуванні ртуттю, відповідає структурі селеніду ртуті в кубічній модифікації. Даний висновок підтверджується результатами досліджень раманівських спектрів витриманих в парах ртуті аморфних плівок системи селен-сурма.

На рис. 2 і 3 наведені раманівські спектри, зареєстровані в режимі PI, номінально чистих (криві 1) та модифікованих ртуттю протягом 48 год. (криві 2) і 120 год. (криві 3) аморфних плівок $\text{Se}_{97}\text{Sb}_3$ і $\text{Se}_{93}\text{Sb}_7$. Раманівський спектр номінально чистої плівки $\text{Se}_{97}\text{Sb}_3$ містить інтенсивну смугу при 254 cm^{-1} і менш виражені особливості при 237 cm^{-1} та $88-133 \text{ cm}^{-1}$. В раманівському спектрі номінально чистої плівки $\text{Se}_{93}\text{Sb}_7$ виявлені інтенсивна смуга при 253 cm^{-1} та особливості при 237 і $86-130 \text{ cm}^{-1}$. В [14] при дослідженні раманівських спектрів аморфних плівок Se були виявлені інтенсивна смуга при 253 cm^{-1} та особливості в ділянці спектру при $87-143 \text{ cm}^{-1}$ ($87, 115, 135-143 \text{ cm}^{-1}$) і 236 cm^{-1} .

Порівнюючи раманівський спектр аморфної плівки селену, наведений в [14], зі спектрами склоподібного, аморфного, полікристалічного, тригонального та α -моноклінного селену [22-25] можна стверджувати, що смуги при $253, 115$ і 87 cm^{-1} можна приписати коливанням атомів у фрагментах Se_8 , а особливості при 236 і $135-143 \text{ cm}^{-1}$ – коливанням атомів в ланцюжкових угрупованнях Se_n . Це дозволяє зробити висновок, що матриця аморфної плівки Se побудована в основному структурними угрупованнями Se_8 і містить спіралевидні ланцюжки Se_n .

Як видно з рис. 2 і 3 інтенсивні смуги при 254 і 253 cm^{-1} та особливості при 237 cm^{-1} практично не зазнають змін в положенні в раманівських спектрах

плівок системи Se-Sb при збільшенні вмісту Sb у їх складі. В той же час, спостерігається певний зсув ділянок раманівських спектрів аморфних плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Sb}_x$ в область менших ν . Так, для аморфної плівки Se ряд особливостей в раманівському спектрі виявлено в ділянці $87-143 \text{ cm}^{-1}$ [14]. В спектрах плівок $\text{Se}_{97}\text{Sb}_3$ і $\text{Se}_{93}\text{Sb}_7$ ці ділянки зсунуті по положенню в короткохвильову область: з $87-143$ для аморфної плівки Se, до $86-133 \text{ cm}^{-1}$ і $85-130 \text{ cm}^{-1}$ для плівок $\text{Se}_{97}\text{Sb}_3$ та $\text{Se}_{93}\text{Sb}_7$, відповідно. Ці зсуви, на нашу думку, обумовлені утворенням в матриці аморфних плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Sb}_x$, побудованих в основному кільцями і ланцюжками селену, структурних угруповань $\text{SbSe}_{3/2}$. Цей процес, найбільш ймовірно, супроводжується зменшенням протяжності селенових угруповань.

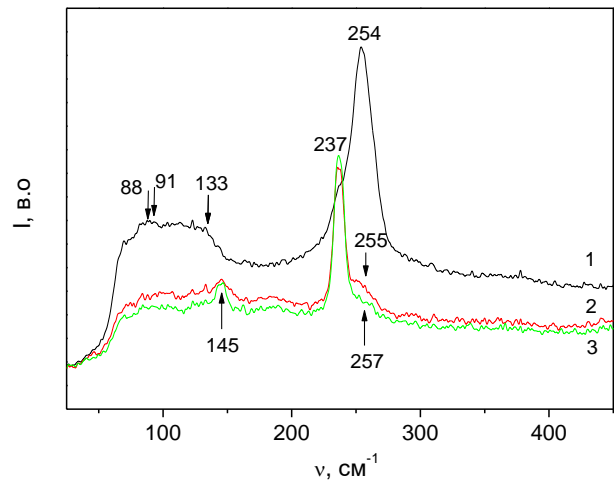


Рис. 2. Раманівські спектри номінально чистої (крива 1) та модифікованих ртуттю протягом 48 (крива 2) та 120 (крива 3) год плівок $\text{Se}_{97}\text{Sb}_3$.

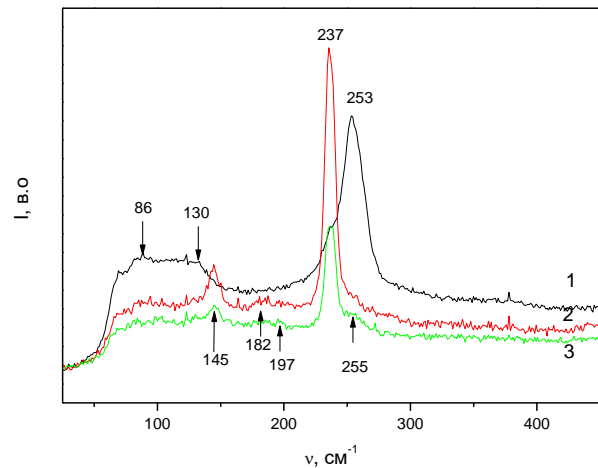


Рис. 3. Раманівські спектри номінально чистої (крива 1) та модифікованих ртуттю протягом 48 (крива 2) та 120 (крива 3) год плівок $\text{Se}_{93}\text{Sb}_7$.

При збільшенні потужності лазерного випромінювання (10 мВт , режим ПП) спостерігається суттєва зміна раманівських спектрів плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Sb}_x$ (рис. 4), обумовлена їх кристалізацією. Інтенсивні смуги при $253-254 \text{ cm}^{-1}$ в спектрах аморфних плівок (рис 2 і 3, криві 1) вироджуються в особливості при 254 cm^{-1} , а слабкі особливості при 237 cm^{-1}

перетворюються в інтенсивні смуги при цій же частоті. Більш вираженими є і особливості в ділянці спектру $85 - 143 \text{ см}^{-1}$. Нагадаємо, що смуги при 237 і 143 см^{-1} чітко проявляються в раманівському спектрі тригонального селену, а інші смуги з ділянки спектру $85-143 \text{ см}^{-1}$ характерні для раманівського спектра α -моноклінного Se. Одержані дані дозволяють зробити висновок, що при кристалізації аморфних плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Sb}_x$ в їх матриці переважно формуються кристалічні включення Se як тригональної, так і α -моноклінної модифікації.

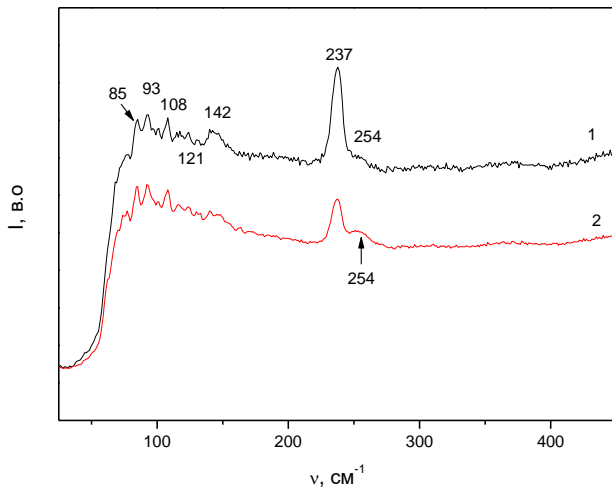


Рис. 4. Раманівські спектри плівок $\text{Se}_{97}\text{Sb}_3$ (1) і $\text{Se}_{93}\text{Sb}_7$ (2), зареєстровані при потужності лазерного випромінювання 10 мВт.

Після витримки аморфних плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Sb}_x$ в парах ртуті їх раманівські спектри зазнали значних змін (рис. 2 і 3, криві 2 і 3). Домінуючою в спектрах стала смуга при 237 см^{-1} , а смуга при $253-254 \text{ см}^{-1}$ в спектрах номінально чистих аморфних плівок виродилась в особливість у вигляді плеча. В раманівських спектрах модифікованих ртуттю плівках виявлені чітко виражені смуги при 145 см^{-1} та певні особливості в ділянці спектру $160-200 \text{ см}^{-1}$. Подібні особливості були виявлені в раманівському спектрі модифікованої ртуттю аморфної плівки Se (слабкі смуги при 168 і 194 см^{-1}) [8] та в спектрах нанокластерів HgSe сформованих у сферичних порах (Nd-Y/HgSe) (168 і 192 см^{-1}) і в трубчастих порах (LTL/HgSe) (180 і 200 см^{-1}) цеолітового каркасу [26]. Подібні смуги ($168-169$ та $201-202 \text{ см}^{-1}$) були виявлені і в модифікованій ртуттю плівці $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ [14]. Порівняння одержаних в даній роботі та літературних даних дає змогу стверджувати, що витримка аморфних плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Sb}_x$ в парах ртуті призводить до формування в їхній структурній сітці кристалічних включень HgSe.

Як уже зазначалося вище, раманівські спектри модифікованих ртуттю аморфних плівок $\text{Se}_{100-x}\text{Sb}_x$

характеризуються наявністю інтенсивних смуг при 237 см^{-1} та менш інтенсивних при 145 см^{-1} (рис. 2 і 3). Нагадаємо, що ці смуги є домінуючими в раманівському спектрі тригонального Se [22, 23]. Це дає нам змогу зробити припущення, що витримка аморфних плівок системи селен-сурма в парах ртуті приводить не тільки до формування в їх приповерхневих шарах кристалічних включень HgSe, а й до активування процесу формування і росту кристалічних включень селену тригональної модифікації.

Висновки

Методами X-променевої дифрактометрії та раманівської спектроскопії досліджена структура номінально чистих і модифікованих ртуттю аморфних плівок $\text{Se}_{100}\text{Sb}_x$ ($x=3,5,7,9$). Показано, що матриця номінально чистих плівок побудована в основному елементами кілець Se_8 та спіральної ланцюжків Se_n і містить певну кількість структурних угруповань $\text{SbSe}_{3/2}$. Витримка плівок в парах ртуті призводить до формування в їх приповерхневих шарах кристалічних включень селеніду ртуті (HgSe) в кубічній модифікації, а також до активування процесу утворення і росту в об'ємі плівок кристалічних включень Se тригональної модифікації в об'ємі плівок.

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 факультету Ужгородського національного університету, кандидат фіз.-мат. наук;

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

Макар Л.І. – 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;

Спесивих О.О. – доцент кафедри інженерно-технічного факультету Ужгородського національного університету, кандидат фіз.-мат. наук;

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

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

[1] 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>.

- [2] V.K. Kyrylenko, V.M. Rubish, L.Nykyruy, R.P. Pisak, M.O. Durkot, Z.R. Zapukhlyak, V.I. Fedelesh, V.N. Uvarov, *Electrical properties of mercury modified amorphous selenium*, Mat. Intern. Meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-6)», Uzhgorod, Ukraine, 138 (2020).
- [3] V.M. Rubish, V.K. Kyrylenko, M.O. Durkot, L.I. Makar, A.A. Tarnai, L. Nykyruy, *The impact of mercury vapor on the electric properties of amorphous selenium films*; Proceedings of the 4th International Scientific conference “Actual problems of fundamental science”, Lutsk, 96(2021).
- [4] V.M. Rubish, L.I. Makar, V.K. Kyrylenko, L.I. Nykyruy, Z.R. Zapukhlyak, B.V. Popovich, G.V. Rizak, A.A. Spesivkyh, *Electrical properties of amorphous selenium films modified by mercury vapor*, Materials of the school-conference of young scientists "Modern materials science: physics, chemistry, technologies, Uzhgorod, Ukraine, 188 (2021).
- [5] 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, 190 (2021).
- [6] V.M. Rubish, V.K. Kyrylenko, L.I. Makar, M.O. Durkot, M.M. Pop, *Electrical conductivity of mercury-modified amorphous films of selenium-tellurium system*, Materials collection of the jubilee conference “30 years of the Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine”, Uzhgorod, Ukraine, 222 (2022).
- [7] V.K. Kyrylenko, M.O. Durkot, *Effect of mercury vapor on electrical resistance of amorphous $Se_{100-x}Te_x$ films*, Data Recording, Storage and Processing: collection of science papers based on the materials of the Annual Final Scientific Conference. K.: Institute for information recording of NAS of Ukraine, 45 (2022).
- [8] V.M. Rubish, V.K. Kyrylenko, L.I. Nykyruy, R.O.Dzumedzey, V.V. Boryk, M.M.Pop, *Effect of mercury vapor on the electrical resistance of amorphous films of the Se-As and Se-Sb systems*, Proceedings of the IX Ukrainian Scientific Conference on Semiconductor Physics, Uzhgorod, Ukraine, 356 (2023).
- [9] M.O. Durkot, S.A. Kostiukevych, K.V. Kostiukevych, L.I. Makar, R.P. Pisak, V.M. Rubish, I.M. Yurkin, T.I. Yasinko, *Structure and electrical conductivity of mercury-modified amorphous films of the selenium-tellurium system*. Proceedings of the IX Ukrainian Scientific Conference on Semiconductor Physics. Uzhgorod, Ukraine, 368 (2023).
- [10] V.K. Kyrylenko, M.M. Pop, V.M. Rubish, *Study of dependences of electrical resistance of arsenic and antimony selenides amorphous films on exposure time in mercury vapor*, Data Recording, Storage and Processing: collection of science papers based on the materials of the Annual Final Scientific Conference. K.: Institute for information recording of NAS of Ukraine, 31 (2023).
- [11] 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, 267 (2020).
- [12] A.M. Solomon, V.M. Rubish, R.P. Pisak, *X-ray studies of mercury-modified amorphous selenium films*. Proceedings of the jubilee conference "30 years of the Institute of Electronic Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Uzhgorod, Ukraine, 220 (2022).
- [13] V.M. Rubish, O.M. Hreshchuk, M.O. Durkot, L.I. Makar, S.I. Mudry, R.P. Pisak, A.M. Solomon, I.I. Shtablavyi, V.O. Yukhymchuk, T.I. Yasinko, *Structure and surface morphology of mercury modified selenium thin films*, Data Recording, Storage and Processing, 25(1) 22 (2023) <https://doi.org/10.35681/1560-9189.2023.25.1.286997>.
- [14] V.M. Rubish, S.M. Hasinets, M.O. Durkot, L.I. Makar, R.P. Pisak, V.O. Stefanovych, T.I. Yasinko, S.A. Kostiukevych, K.V. Kostiukevych, *Impact of laser radiation and mercury vapor on the structure of amorphous $Se_{100-x}Te_x$ films*, Data Recording, Storage and Processing, 24(2) 3 (2022).
- [15] A.A. Tarnai, R.P. Pisak, *Study of the influence of mercury vapor on the structure of amorphous selenium films*, Data Recording, Storage and Processing: collection of science papers based on the materials of the Annual Final Scientific Conference. K.: Institute for information recording of NAS of Ukraine, 54 (2022).
- [16] D.R. McCann, L. Cartz, *Bond distances and chain angle of hexagonal selenium at high pressure*, J. Appl. Phys., 43(11) 4473 (1972); <https://doi.org/10.1063/1.1660946>.
- [17] S.Yu. Paranchich, L.D. Paranchich, V.N. Makogonenko, V.B. Lototskii, *Structural, electric and thermal properties of $Fe_xHg_{1-x}Se$* . Inorganic Materials, 25(2) 198 (1989).
- [18] V.M. Rubish, L.I. Makar, S. Mudry, L.I. Nykyruy, R.P. Pisak, I. Shtablavyi, A.M. Solomon, L. Katanova, *X-ray and FESEM study of mercury modified crystallized selenium films*. Mat. Intern. Meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-6)». Uzhgorod, Ukraine, 290 (2020).
- [19] M.A. Sozanskyi, V.Y. Stadnik, P.Y. Shapoval, Y.Y. Yatchyshyn, R.I. Hlad, *Hydrochemical synthesis of mercury selenide (HgSe) on glass substrates*, Materials of the 4th All-Ukrainian Scientific and Practical Conference of young scientists and students “Physics and chemistry of solid bodies. Status, achievements and prospects”, Lutsk, 73 (2016).
- [20] 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>.
- [21] 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>.
- [22] Feltz A. Amorphe und glasartige anorganische Festkörper. Berlin, Akademie-Verlag, 1983; 460.

- [23] A. Meshalkin, A.P. Paiuk, L.A. Revutska, E. Achimova, A.V. Stronski, A. Prisakar, G. Triduh, V. Abashkin, A. Korchevoy, V.Yu. Goroneskul, Direct surface-relief grating recording using selenium layers, *Optoelectronics and semiconductor technology*, 53. 240 (2018).
- [24] V.M. Rubish, O.M. Hreshchuk, M.O. Durkot, L.I. Makar, M.M. Pop, I.M. Yurkin, V.O. Yukhymchuk, T.I. Yasinko, *Structural investigations of photosensitive composites «Au Nps/Selenium film»*, *Data Recording, Storage and Processing*, 22(4) 12 (2020); <https://doi.org/10.35681/1560-9189.2020.22.4.225889>.
- [25] 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. Kremenytskyi, Z.V. Maksimenko, M.Ya. Valakh, *Surface-enhanced Raman scattering of As₂S₃ 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>.

V.M. Rubish^{1,2}, M.M. Pop^{1,2}, R.P. Pisak¹, L.I. Makar¹, M.O. Durkot¹, A.M. Solomon³,
O.O. Spesyvykh², V.V. Boryk⁴, R.O. Dzumedzey⁴

Structural Studies of Mercury-Modified Amorphous Films of the Selenium-Antimony System

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

²*Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine*

³*Institute of Electron Physics, Ukrainian National Academy of Science, Uzhhorod, Ukraine*

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

The structure of mercury-modified amorphous films of the Se-Sb system was studied using the methods of X-ray diffractometry and Raman spectroscopy. It was ascertained that the structure of the phase that formed in the amorphous matrix of the films after their exposure in mercury vapor corresponds to the structure of crystalline mercury selenide in cubic modification.

The structure of nominally pure and mercury-modified amorphous Se₁₀₀Sb_x films (x = 3, 5, 7, 9) was investigated using X-ray diffractometry and Raman spectroscopy. It is shown that the matrix of nominally pure films is built mainly by elements of Se₈ rings and Se_n helical chains and contains a certain number of SbSe_{3/2} structural groups. Exposure of the films in mercury vapor leads to formation of mercury selenide (HgSe) crystalline inclusions in the cubic modification in their near-surface layers, as well as to the activation of the process of formation and growth of Se crystalline inclusions of the trigonal modification in the film bulk.

Keywords: chalcogenide amorphous films, X-ray diffractometry, Raman spectroscopy, structure.