

УДК 548.3

В. М. Рубіш¹, В. В. Петров¹, А. А. Крючин¹, С. О. Костюкевич²,
В. В. Рубіш³, М. А. Трунов¹, М. М. Поп⁴, В. К. Кириленко¹,
А. А. Тарнай¹, М. О. Дуркот¹

¹Інститут проблем реєстрації інформації НАН України
вул. М. Шпака, 2, 03113 Київ, Україна

²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
Проспект Науки, 45, 02000 Київ, Україна

³Інститут електронної фізики НАН України
вул. Університетська, 21, 88017, Ужгород, Україна

⁴Ужгородський національний університет
площа Народна, 3, 88000 Ужгород, Україна

Халькогенідні напівпровідники для інформаційних систем

Наведено результати досліджень, отриманих спільно співробітниками Інститутів проблем реєстрації інформації, фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, електронної фізики НАН України, Ужгородського національного університету та Ужгородського центру матеріалів Інституту проблем реєстрації інформації зі створення елементної бази інформаційних систем на основі використання склоподібних халькогенідних напівпровідників і нових електрооптичних та акустооптичних кристалів для систем керування лазерним випромінюванням. Визначено напрямки подальшого використання отриманих результатів.

Ключові слова: халькогенідні напівпровідники, фазові переходи, абляція, фотоіндукований мастраспорт, реконфігуровані дифракційні елементи.

Вступ. Напрямки спільних досліджень

Спільні дослідження Інституту проблем реєстрації інформації НАН України та Ужгородського центру матеріалів було розпочато наприкінці 70-х років минулого сторіччя.

Головними напрямками досліджень у різні роки були :

— розробка та синтез склоподібних халькогенідних напівпровідників для оптичних дискових носіїв інформації;

© В. М. Рубіш, В. В. Петров, А. А. Крючин, С. О. Костюкевич, В. В. Рубіш,
М. А. Трунов, М. М. Поп, В. К. Кириленко, А. А. Тарнай, М. О. Дуркот

- розробка методів нанесення склоподібних халькогенідних напівпровідників на внутрішню поверхню циліндричних підкладок оптичних носіїв;
- розробка та дослідження фазових переходів «скло-кристал» у халькогенідних напівпровідниках для створення реверсивних носіїв інформації;
- розробка технології виготовлення оптичних носіїв для довготермінового зберігання інформації;
- розробка технології синтезу нових електрооптичних та акустооптичних кристалів для систем керування лазерним випромінюванням у системах оптичного запису інформації;
- дослідження ефекту фотоіндукованого масопереносу в тонких плівках халькогенідних напівпровідників і можливостей створення рельєфних періодичних структур безпосередньо в процесі експонування плівок;
- дослідження технології створення наноструктурованих тонких плівок халькогенідних напівпровідників;
- дослідження сегнетоелектричних властивостей халькогенідних напівпровідників і можливості створення на їхній основі енергонезалежної пам'яті.

Розробка та синтез склоподібних халькогенідних напівпровідників для оптичних дискових носіїв інформації

Проведені дослідження показали, що халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) є одними із найбільш перспективних матеріалів для синтезу реєструвальних середовищ типу WORM завдяки комплексу властивостей, а саме:

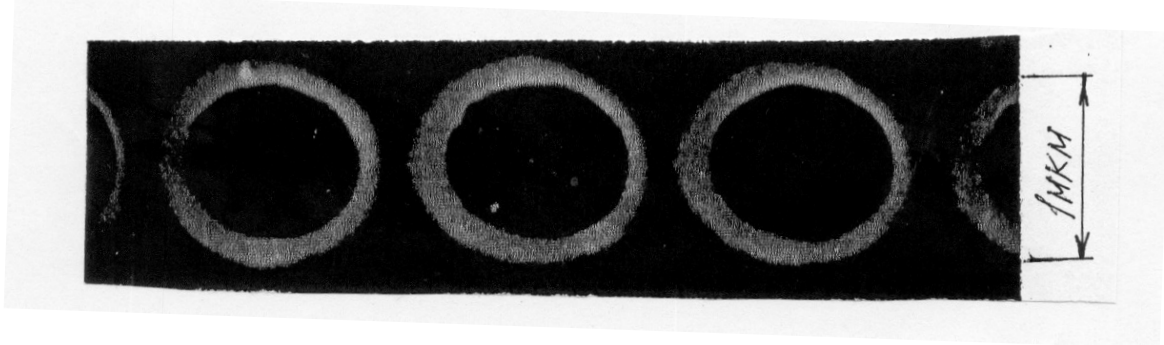
- висока хімічна стійкість до більшості органічних і неорганічних розчинників;
- високе оптичне поглинання, що становить $(1-5 \cdot 10^5) \text{ см}^{-1}$ у видимому і ближньому інфрачервоному діапазонах довжин хвиль;
- низькі температури плавлення $(300-450) \text{ }^\circ\text{C}$, які можуть бути використані для запису інформації напівпровідниковим лазером малої потужності;
- дрібнодисперсна структура в тонкоплівковому стані;
- температура склування T_g понад $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (для забезпечення термодинамічної стійкості скла) та температура плавлення $T_{пл}$ менша за $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (для забезпечення високої чутливості реєструвального середовища);
- можливість синтезу ХСН з елементів з близькими температурами плавлення та випаровування.

При перфораційному запису на плівках ХСН характерне утворення мікроотворів, оточених тороїдальними валиками (рис. 1). При товщині плівки 30–50 нм висота валика становить приблизно 0,15–0,2 мкм. Було показано, що у валик перерозподіляється практично весь матеріал, який видаляється із зони опромінення [1].

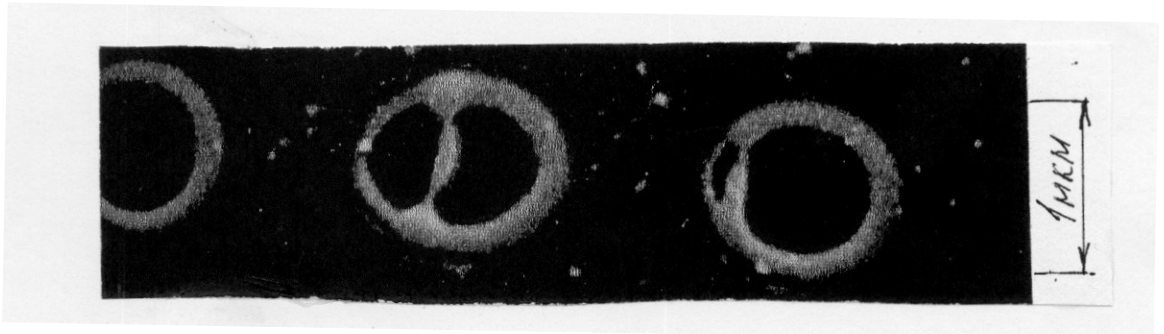
Утворення валика навколо піта є відмінною рисою процесу перфораційного запису на плівках ХСН. Наявність валиків навколо записаних пітів істотно обмежує роздільну здатність реєструвальних середовищ з перфораційним записом.

Проведені експериментальні дослідження показали, що руйнування плівок ХСН на скляних підкладках під дією лазерного випромінювання, сфокусованого в пляму діаметром близько одного мікрона за тривалості імпульсів запису близько 100 нс, починається з утворення мікродуттів на поверхні плівок.

Для створення реєструвальних середовищ досліджувалися сплави систем Se-Ge, Te-Se, As-Te-S, As-Te-Ge, As-Te-Se, As-Te-In та інших [1, 2]. Перевага віддавалася тим, які мали низьку кристалізаційну здатність. Були проведені детальні дослідження процесів запису на плівках стекол системи As-Te-Ge. У системі Te-As-Ge найменшу кристалізаційну здатність має скло складу $\text{TeAsGe}_{0,2}$, що знаходиться в центрі області склоутворення, однак одержання плівок цього сплаву пов'язано зі значними труднощами. Відхилення від складу скла $\text{TeAsGe}_{0,2}$ призводить до швидкої кристалізації плівок у процесі зберігання носія інформації.



$P = 18$ мВт, $\tau = 50$ нс, плівка на скляній підкладці



$P = 14$ мВт, $\tau = 50$ нс, плівка на скляній підкладці

Рис. 1. Запис з різною потужністю лазерного випромінювання, що призводить до локального фототермічного руйнування плівки $\text{Te}_{14}\text{Se}_{61}\text{Sb}_{10}\text{Ge}_{15}$

Енергія запису інформаційних одиниць на такому реєструвальному середовищі становила близько 1,2 нДж (при $\lambda_3 = 530$ нм, $\tau_3 = 50$ нс, щільності запису $2 \cdot 10^5$ біт/мм²). При збереженні зразків носія протягом 1,5–2 років спостерігалось збільшення енергії запису інформаційних одиниць на 20–25 % та збільшення рівня шумів. Збільшення енергії запису обумовлювалося зменшенням поглинання в реєструвальному середовищі (зменшення поглинання, що спостерігається, становило 25–30 %). Зростання шумів обумовлювалося поверхневою кристалізацією. Однією із причин нестабільності плівок $\text{TeAsGe}_{0,2}$ є наявність у його складі надстехіометричного миш'яку. Більш стабільний процес запису був отриманий на носіях з реєструвальним середовищем на основі стекол системи As-Te-Se. Суттєвим недоліком таких носіїв було значне збільшення рівня шумів при багаторазових відтвореннях інформації з такого носія. Збільшення рівня шумів і згодом (після десятків годин зчитування з однієї доріжки) руйнування записаної інформації може бути пояснене локальним підвищенням температури, яке призводить до кристалізації матеріалу

реєструвального середовища [3]. Більш стабільними виявилися реєструвальні середовища носіїв інформації типу WORM на основі системи Te-Se-Sb-Ge [4]. Для виготовлення реєструвальних середовищ було обрано скло евтектичного складу $\text{Te}_{14}\text{Se}_{61}\text{Sb}_{10}\text{Ge}_{15}$. Для вакуумного напилення реєструвального середовища було розроблено спеціальну технологію дискретного напилення багатокомпонентного халькогенідного скла, яка забезпечувала отримання тонких плівок стехіометричного складу [5].

На носіях з таким реєструвальним середовищем були проведені Державні випробування оптичного дискового накопичувача ЕС 5150. Носії забезпечують можливості запису даних з щільністю 10^5 біт/мм² і швидкістю 1 Мбіт/с, багаторазового (десятки тисяч циклів) відтворення записаної інформації і її зберігання протягом десятків років. На рис. 2 наведено зону запису на оптичному носії, виконану методом локального фототермічного руйнування тонких плівок халькогенідних напівпровідників (рік запису 1984) [6].

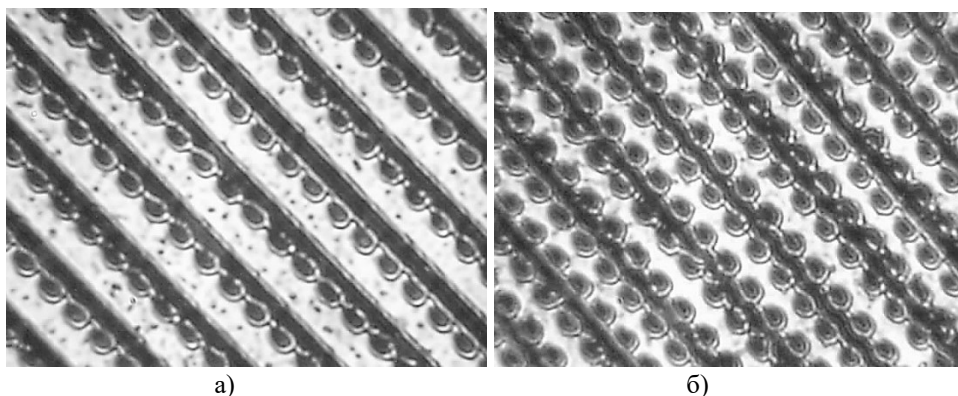


Рис. 2. Зовнішній вигляд зони запису на оптичному носії: а) запис даних здійснюється з одного боку напрямної доріжки; б) запис з обох боків

Зони запису на оптичному носії досить добре збереглися. Також збереглися валики з матеріалу, переміщеного з опроміненої зони. Формування цих валиків суттєво обмежувало щільність запису на носіях з таким способом запису.

Розробка методів нанесення склоподібних халькогенідних напівпровідників на внутрішню поверхню циліндричних підкладок оптичних носіїв

Для створення технології виготовлення малогабаритних циліндричних носіїв інформації був розроблений метод нанесення на внутрішню поверхню скляного циліндра діаметром 14 мм із співвідношенням довжини циліндра/внутрішнього діаметра, рівним 7. Метод базується на випаровуванні спалахом плівкоутворюючого матеріалу. Було використано волокно як плівкоутворюючий матеріал для квазізакрытого випарника, призначеного виключно для підготовки реєструвальних шарів для запису із сильних дисоціативних плівкоутворюючих матеріалів, що випаровуються на внутрішній поверхні циліндра. Загальний вигляд випаровувача наведено на рис. 3 [7].

Розроблений випаровувач дозволяв наносити реєструвальне середовище на внутрішню поверхню циліндричної скляної підкладки з високою однорідністю та заданої товщини. На носіях, виготовлених із використанням запропонованого способу, успішно здійснювався запис інформації. Дослідження із синтезу реєструвальних середовищ із фототермічним записом проводилися під керівництвом О.В. Богданової.

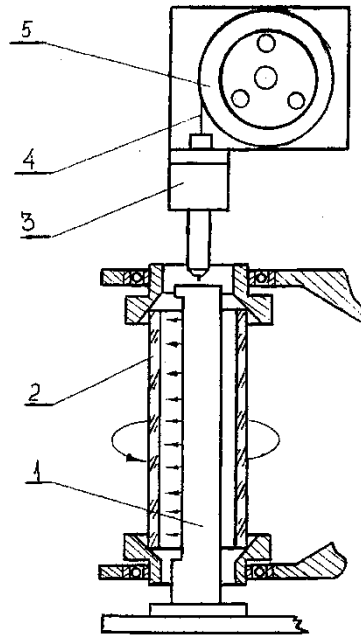


Рис. 3. Загальний вигляд випаровувача [7]:

1 — випарник; 2 — циліндр; 3 — пристрій подачі волокна; 4 — волокно; 5 — котушка

Розробка та дослідження фазових переходів «скло-кристал» у халькогенідних напівпровідниках для створення реверсивних носіїв інформації і реконфігурованих дифракційних оптичних елементів

Оптичні диски з реверсивним записом створювалися, головним чином, на базі тонких плівок халькогенідних напівпровідників. Нами досліджувалися фазові переходи в плівках систем Sb_xSe_{100} , $(Sb_2Se_3)_y(InSb)_{100-y}$. Дослідження умов запису оптичної інформації на аморфних шарах $(Sb_2Se_3)_y(InSb)_{100-y}$ показали, що в результаті дії сфокусованого до 1,0 мкм лазерного променя ($\lambda = 750$ нм) проходить кристалізація засвічених ділянок аморфного шару. Потужність експонуючого імпульсу P_z залежно від складу плівок складає 5–18 мВт, причому найменше значення P_z виявлено для плівки $(Sb_2Se_3)_{30}(InSb)_{70}$. У системі Sb-Se запис інформації проходить тільки на шарах із вмістом Sb не менше 25 ат.% і при таких потужностях випромінювання, які можуть привести до пропалювання активного шару (табл. 1). У зв'язку з цим виникають ускладнення при запису та стиранні інформації у плівках Sb_xSe_{100-x} .

Електронно мікроскопічні дослідження оптичних дисків показали, що закристалізовані доріжки оптичного диска на основі сплаву $(Sb_2Se_3)_{30}(InSb)_{70}$ містять

центральну смугу шириною 0,9–1,1 мкм з розмірами кристалічних зерен 0,02–0,30 мкм і перехідні смуги, які межують з аморфними доріжками (рис. 4). Ширина перехідних смуг складає 0,32–0,35 мкм, а розміри зерен у них (0,008–0,025 мкм) зростають у напрямку до середини кристалічної доріжки. Віддаль між найближчими границями центральних смуг двох сусідніх закристалізованих доріжок становить ~1,75–1,85 мкм.

Таблиця 1. Параметри процесів запису-зчитування-стирання на плівках халькогенідних напівпровідників

Склад	P_3 , мВт	λ , нм	$P_{зч}$, мВт	$P_{ст}$, мВт	K , %
$Sb_{25}Se_{75}$	40	680	10	–	5
$Sb_{40}Se_{60}$	30	680	5	–	10
$In_{15}Sb_{43}Se_{42}$	18	750	3	12	16
$In_{35}Sb_{45}Se_{20}$	5	750	1–2	8	43

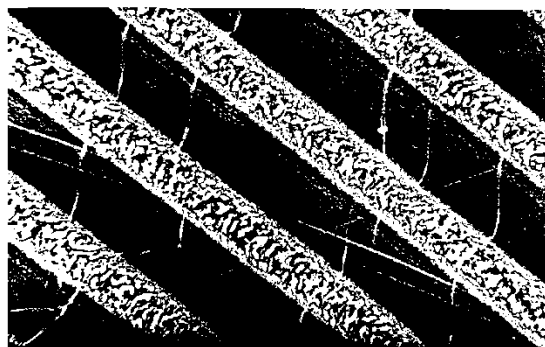


Рис. 4. Аморфні і закристалізовані ділянки активних шарів оптичних дисків на основі сплаву $(Sb_2Se_3)_{30}(InSb)_{70}$ (збільшення $\times 11500$)

Аморфізація закристалізованих плівок проходить при дії на них стираючого лазерного випромінювання значно більшої потужності (табл. 1). Структура і оптичні властивості аморфізованих плівок такі ж, як і у свіжоосаджених.

Дослідження впливу термовідпалу на структуру та властивості плівок $(Sb_2Se_3)_y(InSb)_{100-y}$ показали, що відпал при температурі 640 К закристалізованої ділянки плівки не призводить до суттєвої зміни фазового складу. Відпал при тій же температурі аморфної ділянки призводить до її кристалізації з виділенням такої ж метастабільної фази, як і у випадку лазерної засвітки. Відносна стійкість кристалічної і аморфної фаз свідчить про можливість запису та перезапису інформації і її тривалого зберігання [8–11].

Досліджено вплив лазерного випромінювання з $\lambda = 530$ і 650 нм на спектри пропускання аморфних плівок $GeSe_x$ [12]. Розраховано значення ширини псевдозабороненої E_g та показника заломлення плівок. Підтверджено відоме явище фотопотемніння та фотопросвітлення, раніше виявлене в плівках цієї системи іншими дослідниками, які встановили, що ці дві світлоіндуковані властивості, притаманні халькогенідним стеклам Ge-Se під час опромінення світлом з енергією в межах забороненої зони або нижчою за неї [13], а також наявність відповідного кросоверу,

якому відповідає склад $\text{Ge}_{15}\text{Se}_{85}$ [14]. Встановлено, що рівень змін оптичних параметрів плівок GeSe_5 і GeSe_{15} при їхньому лазерному опроміненні набагато вищий ніж плівок інших складів (GeSe_8 , GeSe_4 , GeSe_3 , GeSe_2 , Ge_2Se_3).

Були проведені комплексні дослідження з метою визначення складів халькогенідних напівпровідників для фазового запису. Дослідження структури та спектрів пропускання плівок системи As-Sb-S з вмістом сурми до 12 ат.% показали, що максимальні зміни оптичних характеристик виявлені для плівок з вмістом сурми 4 ат.%. Зміни оптичних параметрів плівок викликані фотоструктурними перетвореннями, що відбуваються в них при опроміненні [15]. Проведені дослідження показали, що халькогенідні напівпровідники з фазовими переходами можуть ефективно використовуватися для створення реконфігурованих дифракційних елементів [15–18]. Було показано, що аморфні плівки системи Sb-Se мають високу кристалізаційну здатність і можуть бути використані для створення реконфігурованих дифракційних елементів [19].

Розробка технології синтезу нових електрооптичних та акустооптичних кристалів для систем керування лазерним випромінюванням у системах оптичного запису інформації

Було поставлено та вирішувалося завдання пошуку монокристалів, які використовуються при створенні систем управління лазерним випромінюванням, прозорих у більш широкому діапазоні спектра ніж сполуки з киснем, які мають діапазон прозорості 0,2–5,5 мкм. Монокристали системи $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{VI}}$ можуть знайти застосування при створенні акустооптичних модуляторів і дефлекторів лазерного випромінювання, що працюють у широкому спектральному діапазоні, призначених, зокрема, для застосування в оптичних запам'ятовуючих пристроях. Була розроблена технологія отримання монокристалів високої оптичної якості та достатніх розмірів таких сполук: CsCdCl_3 , CsPbCl_4 , Cs_2HgCl_4 , CsHgBr_4 , TlCdCl_3 , TlCdBr_3 , Tl_4CdI_6 , TlPb_2Cl_5 , Tl_3PbCl_5 і Tl_4HgI_6 , придатних як для проведення досліджень, так і для виготовлення на їхній основі макетних зразків акустооптичних пристроїв. За своїми властивостями найбільш перспективні для застосування в акустооптичних пристроях є монокристали Tl_3PbCl_5 і Tl_4HgI_6 [20–23]. На основі монокристалу Tl_4HgI_6 розроблений макетний зразок модулятора лазерного випромінювання з довжиною хвилі 10,6 мкм, а на основі монокристала Tl_3PbCl_5 створений акустооптичний дефлектор лазерного випромінювання з довжиною хвилі 0,53 мкм. Синтезу потрібних сполук передувала робота, що пов'язана з отриманням, зневодненням і наступним очищенням вихідних бінарних компонентів. Отримання бінарних сполук здійснювалося шляхом проведення хімічних реакцій у водних розчинах з подальшим випаровуванням проб і їхньої багаторазової перекристалізації при охолодженні. Для цих цілей використовувалося вихідні продукти високого ступеня чистоти (вміст домішок не більше 10^{-5} мас.%) і спеціально очищена вода. Використовувалися кислоти також піддавалися додатковому очищенню шляхом триразової перегонки [22]. Друга стадія отримання вихідних компонентів — зневоднення. Для цього продукти завантажувалися в кварцові ампули довжиною до 400 мм, відкриті кінці яких приєднувалися до відкачної системи. Запаяним кінцем кожна ампула занурювалася на три чверті в піч, і при температурі 393–453 К проводився 8–9-годинний прогрів,

що супроводжується безперервним відкачуванням вологи. При досягненні вакууму ($1,3 \cdot 10^{-3}$ Па) контейнери запаювалися і розміщували у двотемпературній печі для подальшого очищення методом повільної сублімації. Температура гарячої зони становила 573–773 К, а холодної — 323 К. Швидкість перенесення речовини — 3–5 г/год. У результаті численних експериментів з пошуку оптимальних режимів росту монокристалів у системі $A^I-B^{II}-C^{VII}$ типу $A_3^I B^{II} C_5^{VII}$ і $A_2^I B^{II} C_4^{VII}$ на основі цинку, кадмію, ртуті та свинцю встановлено наступне:

- 1) максимальна температура в зоні розплаву — 853–933 К;
- 2) максимальна температура зони відпалу — 473–523 К;
- 3) поздовжній градієнт температури по розплаву — 0,4 К/мм;
- 4) градієнт температури в зоні кристалізації — 4 К/мм;
- 5) радіальний градієнт по фронту кристалізації — 0,05 К/мм;
- 6) відпал вирощених монокристалів при 423–473 К не менше 200 годин;
- 7) швидкість охолодження відпаленого монокристалу до кімнатної температури — 2–5 К/год.;
- 8) стабілізація температури в печах зростання — $\pm 0,1$ К.

Важливим моментом є процес зародження монокристалу та відпал затравки на початковій стадії росту.

Використовуючи ці режими, вдалося отримати оптично однорідні монокристали Cs_2HgI_4 , з яких виготовлені активні елементи розмірами $5 \times 5 \times 10$ мм.

Дослідження спектрів пропускання монокристалів системи $A^I-B^{II}-C^{VII}$ показали, що вони прозорі в дуже широкому діапазоні довжин хвиль.

Спектр пропускання монокристалу $CsCdCl_3$ простягається від 0,3 до 20 мкм, а пропускання в діапазоні 0,5–16 мкм знаходиться в межах 79–85 %, збільшуючись в ІК-діапазоні. Смуги поглинання, що спостерігаються в спектрі, обумовлені домішками CO_2 і S, які присутні у вихідній сировині для синтезу монокристалів (рис. 5).

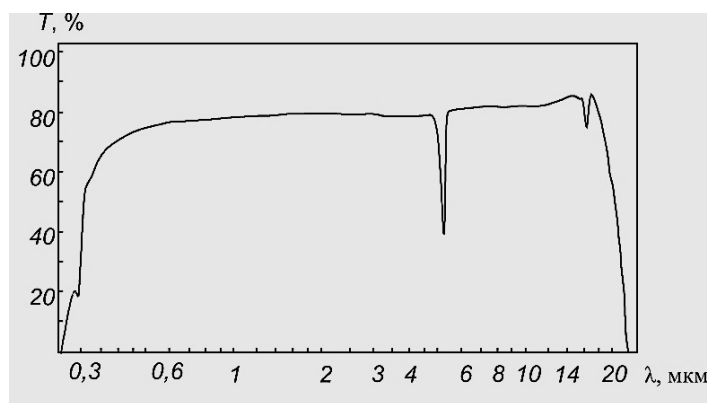


Рис. 5. Спектр пропускання монокристалу $CsCdCl_3$ товщиною 12,3 мм у напрямку [001]

На рис. 6 представлений спектр пропускання монокристалу високої оптичної якості Tl_3PbCl_5 . Область прозорості простягається від 0,37 до 22 мкм. Вимірювання проводилися на зразку товщиною 7,1 мм при поширенні світла вздовж осі [100] з поляризацією [001]. Пропускання зразка Tl_3PbCl_5 досягає 76 % і практично постій-

но в діапазоні від 0,85 до 11 мкм. Пропускання монокристалу Tl_3PbCl_5 не перевищувало 72 %, а діапазон прозорості знаходився в діапазоні 0,39–22 мкм.

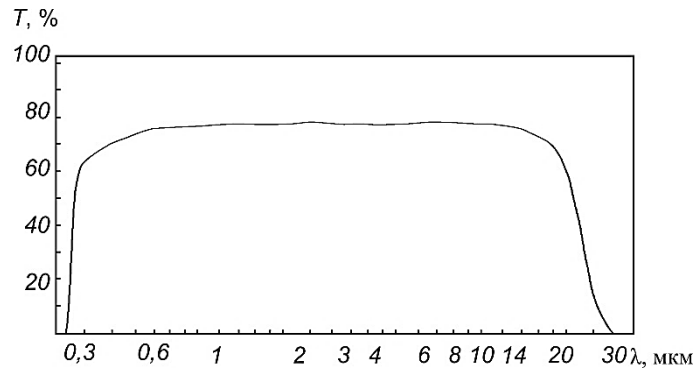


Рис. 6. Спектр пропускання монокристалу Tl_3PbCl_5

Результати вимірювань оптичних властивостей монокристалів системи $A^I-B^{II}-C^{VII}$ наведено в табл. 2. З наведених даних видно, що для створення акусто-оптичних пристроїв доцільно використовувати монокристали Tl_3PbCl_5 і Tl_4HgI_6 .

Таблиця 2. Акустооптичні властивості монокристалів TlCdCl_3 , TlCdBr_3 , Tl_4CdI_6 , TlPb_2Cl_5

Матеріал	ρ , 10^3 кг/м ³	Область прозорості, мкм	V_{cp} , м/с	n_{cp}	M_{2cp} , 10^{-15} с ³ /кг	P_{cp}	C_{cp} , 10^{-10} Н/м ²
TlCdCl_3	5,12	0,36–21,5	2820	1,92	35	0,28	4,07
TlCdBr_3	6,11	0,42–27	2510	2,14	126	0,36	3,85
Tl_4CdI_6	6,93	0,53–36	2330	2,39	242	0,34	3,76
TlPb_2Cl_5	5,98	0,42–23	2310	2,2	147	0,31	3,2

Порівняння акустооптичних параметрів монокристалів Tl_3PbCl_5 з аналогічними параметрами інших кристалів показує, що цей матеріал відноситься до числа кращих для роботи на частотах акустичних хвиль до 500 МГц. За загасання акустичних хвиль він знаходиться приблизно на одному рівні з молибдатом свинцю, але значно перевершує його за акустооптичною якістю M_2 . Монокристали Ag_3AsS_3 , Tl_3AsS_4 і $\alpha\text{-HgS}$ мають трохи кращі параметри, але вони непрозорі у видимій області спектра, а мають приблизно такі ж показники прозорості як КРС-5 і КРС-6 і поступаються Tl_3PbCl_5 за акустичним загасанням. Дослідження зі створення технології вирощування нових типів кристалів проводилися під керівництвом О.В. Богданової.

Дослідження ефекту фотоіндукованого масопереносу в тонких плівках халькогенідних напівпровідників

У халькогенідних плівках при їхньому опроміненні світлом з області краю поглинання при кімнатній температурі спостерігається фотопластичний ефект [24],

який за наявності певної поляризації інтерферуючих променів призводить до латерального мас-транспорту речовини плівки і, відповідно, до виникнення поверхневих рельєфних ґраток (ПРГ) субмікронного розміру [25, 26]. Напрямок та інтенсивність масопереносу суттєвим чином залежать від складу халькогенідної плівки та схеми запису ґратки. Додаткова підсвітка поглинаючим світлом певної поляризації суттєво підсилює процес росту ґраток і дозволяє навіть змінювати просторове положення її гребнів і впадин і їхню амплітуду реверсивним чином і, відповідно, модулювати дифракційну ефективність [27, 28]. Показано також, що в композитних структурах «наночастинки (НЧ) Au(Ag)/плівка ХСН» в умовах перекриття спектра поверхневого плазмонного резонансу наночастинок Au(Ag) та смуги фундаментального поглинання аморфного халькогеніду швидкість фотоіндукованого масотранспорту речовини плівки суттєво зростає (в 2–3 рази). Інтенсифікація процесів масопереносу в присутності поля поверхневих плазмонів призводить до наноструктуризації поверхні халькогенідної плівки [29, 30]. На рис. 7 наведено зображення мікрорельєфних структур, отриманих на композитах «НЧ Ag/As₂₀Se₈₀» (рис. 7,а) і «НЧ Ag/As₄₀S₆₀» (рис. 7,б).

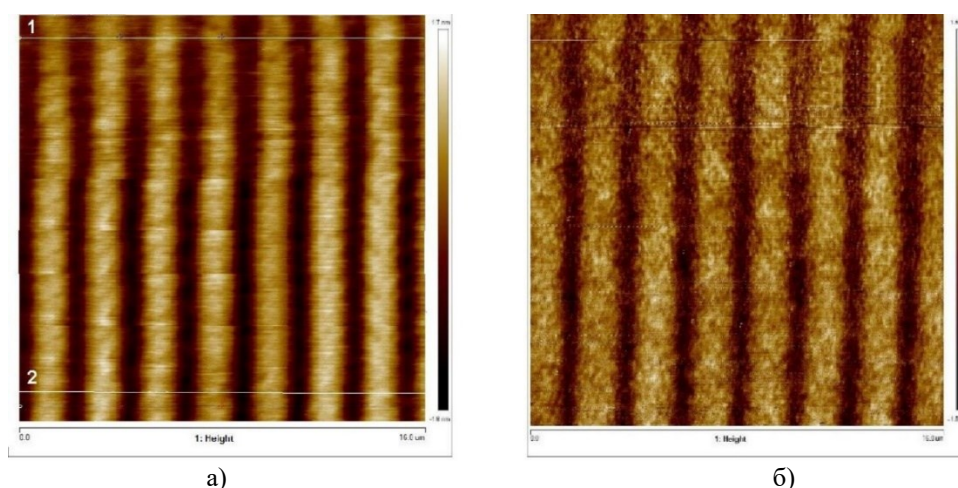


Рис. 7. Топографія ПРГ, сформованих при р-р-схемі запису після 32 хв. опромінення в композитах: а) НЧ Ag/As₂₀Se₈₀; б) НЧ Ag/As₄₀S₆₀

Використання халькогенідних склоподібних напівпровідників для створення мікро- і нанорозмірних структур

Були проведені дослідження методів формування мікро- і нанорозмірних елементів на тонких плівках халькогенідних склоподібних напівпровідників і визначені можливості їхнього застосування для створення оптичних дифракційних елементів. При створенні мікро-і наноелементів оптоелектронних пристроїв, мікро- і наноелектромеханічних систем (MEMS/NEMS) і дифракційних оптичних елементів можуть ефективно використовуватися неорганічні резисти на основі плівок халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН). Застосування цих матеріалів засновано, в основному, на їхній чутливості до різних видів опромінення, які викликають фазові та структурні зміни в плівках ХСН і прозорості в інфрачервоному

діапазоні. Були проведені численні дослідження, що спрямовані на вивчення процесів формування наноструктур на плівках ХСН [31–35]. У ХСН спостерігається цілий ряд фотоіндукованих змін, які пов'язані зі структурними перетвореннями, фазовими переходами, утворенням дефектів і дифузією атомів [31, 32]. Важливим є визначення технологій формування мікро- і нанорозмірних структур на плівках ХСН, які можуть бути використані при створенні дифракційних оптичних елементів для оптоелектронних пристроїв.

Типові зображення мікрорельєфних структур, отриманих на неорганічних резистах різних типів на базі тонких плівок халькогенідних склоподібних напівпровідників, представлено на рис. 8.

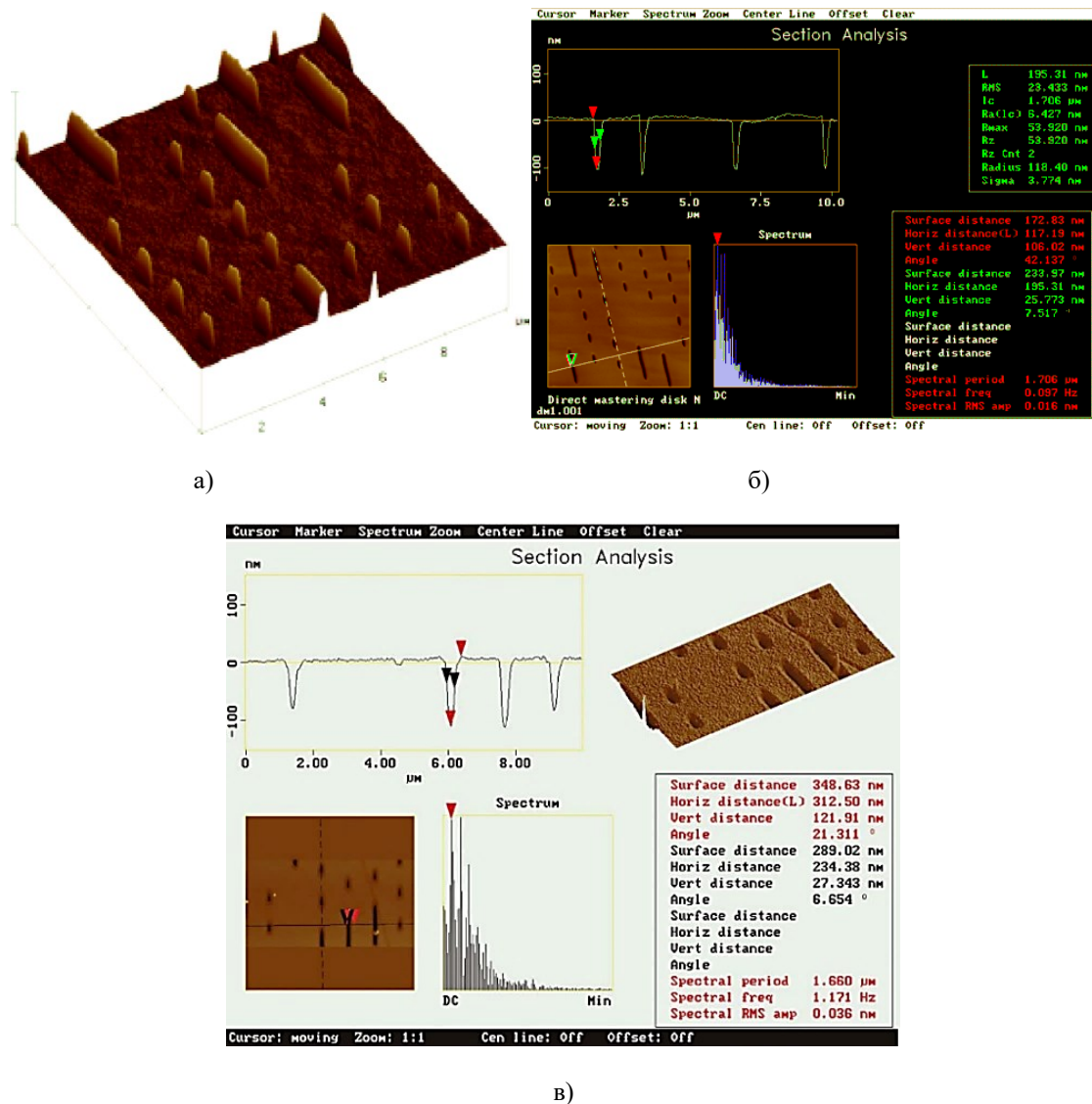


Рис. 8. Мікрорельєфні структури, що отримані на неорганічних резистах різних типів на базі тонких плівок халькогенідних склоподібних напівпровідників [33]: а) негативний резист; б) мікрорельєфне зображення, що отримане на шарі полікарбонату з використанням структури, представленої на рис.8,а як штамп; в) позитивний резист

Мікрорельєфні зображення на шарах негативних резистів, нанесених на нікеліві підкладки, могли використовуватися для отримання мікрорельєфних зображень на полімерних матеріалах [33, 34].

Розмір елементів, що формуються при цьому на плівках халькогенідних склоподібних напівпровідників визначається в основному роздільною здатністю оптичної фокусувальної системи і точністю роботи системи автоматичного фокусування. Проведений раніше аналіз показав, що мікрорельєфні структури на плівках ХСН, ширина яких менше роздільної здатності дифракційно обмеженої оптики, можна створювати із використанням режиму термолітографічного запису. Локальне нагрівання плівки в зоні запису випромінюванням з неоднорідним розподілом інтенсивності дозволяє зменшувати розмір відбитків за рахунок вибору режиму запису [33]. Створенню мікро- і нанорельєфних структур сфокусованим лазерним випромінюванням на плівках халькогенідних склоподібних напівпровідників сприяє нелінійність експозиційної характеристики, пов'язаної з локальним нагріванням матеріалу в зоні запису та генерацією великої кількості електронно-діркових пар. Ефект збільшення фоточутливості плівок ХСН у процесі імпульсного опромінення спостерігався багатьма дослідниками. На фоторезистах на основі ХСН випромінюванням з довжиною хвилі 405 нм може здійснюватися запис рельєфних зображень з шириною елементів 0,3–0,8 мкм [33–35].

Формування нанорозмірних рельєфних структур на тонких плівках халькогенідних склоподібних напівпровідників дифракційно обмеженими оптичними системами є проблематичним. Для формування нанорозмірних елементів і структур пропонувалося використовувати ближньопольові системи фокусування оптичного випромінювання або змінювати структуру тонкоплівкового реєструвального середовища. Основним недоліком запису цим методом є низька швидкість сканування (100 мкм/с), що пояснюється низькою ефективністю ближньопольових зондів на базі конічних світловодів. Ситуація із використанням ближньопольових зондів для запису нанорозмірних елементів на неорганічних резистах може змінитися у разі створення нових більш ефективних зондів для фокусування лазерного випромінювання, зокрема, мікросмушкових пірамідальних зондів [31, 32].

Технологія збудження металевих наночастинок і використання оптичного ближньопольового випромінювання для експонування фоточутливих шарів виявилася досить ефективною і продовжує розвиватися при створенні нових типів носіїв для запису нанорозмірних структур. Схематичне зображення носія інформації з шаром наночастинок благородних металів наведено на рис. 9.

Наночастки благородних металів з розмірами порядку десятків нанометрів можуть мати істотний вплив на процеси запису інформації у різних типах оптичних і магнітних носіїв інформації. Технологія використання наночастинок є одним із способів подолання дифракційної межі в процесі запису інформації і формування нанорозмірних структур дифракційно обмеженими оптичними системами.

Було проведено аналіз методів формування плазмонних структур різної морфології на основі металевих плівок і їхніх оптичних характеристик, процесів формування поверхневих рельєфів у композитних структурах «НЧ Au(Ag)/халькогенідна плівка» [36]. Оптимізовано технологічні умови формування (методом швидкого радіаційного нагрівання нанорозмірних (<50 нм) металевих плівок і наносферної літографії), відповідно, неупорядкованих та упорядкованих масивів наночас-

тинок золота та срібла із заданими геометричними розмірами і оптичними характеристиками. Сформовано масиви з розміром наночастинок 20–80 нм (Au) і 20–100 нм (Ag), положення максимумів смуг ППР яких знаходиться в ділянках спектра 480–650 нм (Au) та 450–510 нм (Ag). Показано, що морфологічними і оптичними параметрами масивів НЧ Au(Ag) можна ефективно керувати зміною термочасових режимів відпалу нанорозмірних плівок благородних металів. Досліджено раманівські спектри нанорозмірних (товщиною 30, 50 і 60 нм) аморфних плівок As_2S_3 як номінально чистих, так і нанесених на неупорядковані масиви НЧ Au з різними морфологічними і оптичними характеристиками. Виявлено, що як для свіжоприготованих, так і для відпалених ($T = 450$ К, $t = 1$ год.) номінально чистих плівок указаних товщин раманівський сигнал відсутній. Для цих же плівок, але нанесених на масиви золотих наночастинок, у раманівських спектрах чітко проявляються всі особливості, що характерні як для спектра скла сульфиду миш'яку, так і для спектрів мікророзмірних аморфних плівок As_2S_3 . Встановлено, що в свіжоприготованих аморфних плівках концентрація молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками (AS_4S_4 , S_n) значно вища ніж у відпалених.

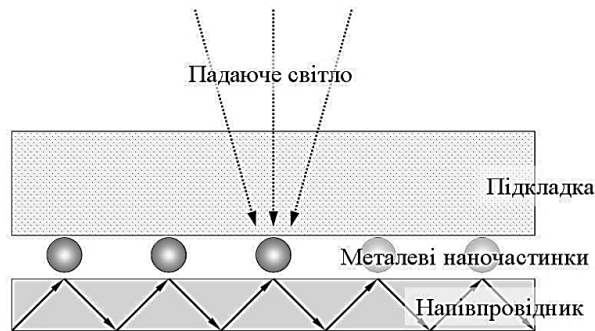


Рис. 9. Носій інформації з шаром наночастинок благородних металів

Одержані результати свідчать про можливість використання сформованих неупорядкованих масивів НЧ золота як плазмон-активних підкладок (SERS-підкладок) для дослідження раманівських спектрів, а, відповідно, і структури ближнього порядку нанорозмірних (<100 нм) аморфних плівок ХСН. На основі проведених досліджень морфології масивів НЧ золота та їхніх оптичних характеристик, раманівських спектрів композитних структур «НЧ Au/плівка As_2S_3 » запропоновані конструкції SERS-підкладок. Показано, що ефективними є скляні підкладки зі сформованими на їхній поверхні неупорядкованими масивами НЧ золота із середнім розміром наночастинок від 20 до 60 нм і положенням λ_{nnp} в ділянці 520–580 нм. Методом атомно-силової мікроскопії досліджені поверхневі рельєфи, сформованих на поверхні плівки $As_{20}Se_{80}$ товщиною 30 нм, нанесеної на масив НЧ Au.

Методом атомно-силової мікроскопії встановлено, що взаємодія між халькогенідною плівкою, нанесеною на впорядкований масив НЧ Au, і локалізованим ближнім полем, яке виникає при опроміненні структури «НЧ Au/плівка $As_{20}Se_{80}$ » світлом з області краю поглинання халькогенідної плівки, призводить до наноструктурування поверхні плівки з формуванням «тонкої» структури з періодом ~ 400 нм [36].

Розробка та дослідження методів створення високочутливих сенсорів важких металів на основі наноструктурованих металічних і напівпровідникових матеріалів

Були проведені комплексні дослідження та розробка методів створення на основі наноструктурованих металічних і халькогенідних плівок високочутливих оптичних і електричних сенсорів для визначення токсичних та біологічно активних речовин. Для створення сенсорів були проведені технологічні операції із синтезу халькогенідних стекел, одержання металічних і халькогенідних плівок і їхнього модифікування; удосконалені відомі та розроблені нові методи формування плазмонних структур із заданими морфологічними і оптичними характеристиками на основі неупорядкованих масивів наночастинок благородних металів і халькогенідних плівок; проведені дослідження процесів хімічної взаємодії у халькогенідних і галогенідних системах на основі металів (у т.ч. і важких); розроблений комбінований метод і виготовлена установка для одночасного вимірювання температурно-часових залежностей електричного опору і оптичного пропускання високоомних аморфних халькогенідів у т.ч. і в процесі їхнього модифікування парами важких металів і галогенів; методами дифракції рентгенівських променів, раманівської спектроскопії, еліпсометрії, оптичної і діелектричної спектроскопії, атомно-силової і скануючо-електронної мікроскопії були вивчені будова, морфологія поверхні, оптичні та електричні властивості номінально чистих і модифікованих токсичними елементами халькогенідних плівок і плазмонних структур, вивчена їхня залежність від зовнішніх чинників (температура, лазерне випромінювання, електричне поле); запропоновані конструкції чутливих сенсорних елементів різного призначення. В результаті досліджень впливу парів ртуті на електричний опір аморфних плівок системи селен-телур було відтворення відомих результатів його різкого зменшення (на 4–7 порядків) [37–41]. При цьому, як вимірювальні комірки використовувалися планарні структури «шар Ni(Cr) – халькогенідна плівка – шар Ni(Cr)». Виготовлення таких структур проводилось у декілька етапів: нанесення шару нікелю або хрому товщиною 50–150 нм; формування в ньому розриву шириною 0,3–0,4 мм шляхом скрайбування; напилення на розрив халькогенідної плівки товщиною 150–300 нм. У результаті проведених досліджень було зроблено припущення, що зміна електричного опору аморфних плівок різної товщини обумовлена зростанням їхньої поверхневої електропровідності за рахунок формування в приповерхневих шарах халькогенідних плівок кристалічних включень HgSe [38]. Це припущення дозволило нам зробити висновок про можливість спрощення конструкції вимірювальної комірки за рахунок виключення з неї металічних контактів Ni(Cr) і зменшення ролі товщини халькогенідної плівки.

Витримка аморфних плівок селену в парах ртуті призводить до суттєвого (~7 порядків) зменшення їхнього електричного опору (рис. 10). Зменшення опору викликане різким зростанням поверхневої електропровідності модифікованих плівок за рахунок утворення в приповерхневих шарах селеніду ртуті.

При дослідженні можливості побудови плазмонного сенсора парів важких металів (зокрема ртуті) було встановлено [42], що плівки аморфного Se, нанесені на неупорядковані масиви наночастинок золота, є більш чутливими до наявності парів ртуті, ніж номінально чисті аморфні плівки селену.

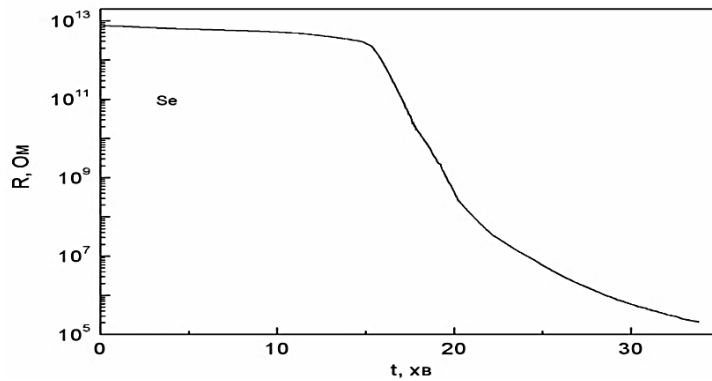


Рис. 10. Залежність електричного опору зразка «графітовий зонд – плівка Se – графітовий зонд» від часу витримки в парах ртуті

У структурі AuNP-a-Se, при витримці в парах ртуті, верхній наночар a-Se вибірково перетворюється на HgSe, що: а) підвищує ефективний показник заломлення в ближньому полі; б) збільшує оптичні втрати поблизу резонансу; в) змінює поверхневі граничні умови для зарядів. У сумі це зумовлює зсув і деформацію спектра поверхневого плазмонного резонансу (ППР) (рис. 11). Експериментально встановлено, що для товщини a-Se в межах 5–15 нм досягається максимальна швидкість зміни положення максимуму ППР за реальний час експозиції. Для таких структур виявлено, що їхня витримка в парах ртуті протягом 10 хв. призводить до зсуву максимуму смуги ППР на 32 нм у довгохвильову ділянку спектра. Для структур із товщиною плівки селену >30 нм швидкість мінімізується, а для ~3 нм зміщення ППР практично відсутнє через дискретність оболонки в якості якої виступають острівці селену.

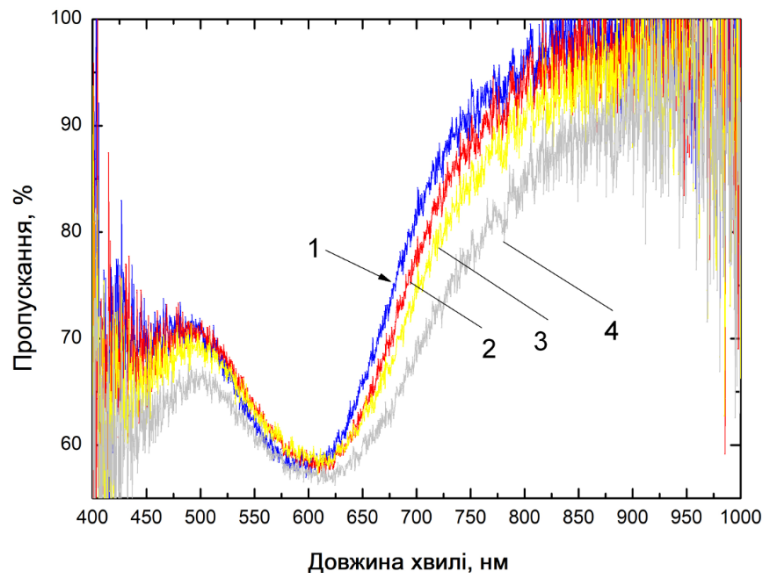


Рис. 11. Початкове положення смуги ППР плазмонної структури «НЧ Au/аморфна плівка Se» товщиною $d_{Se} < 10$ нм (крива 1) та її зсув через 2 (крива 2), 5 (крива 3) та 10 (крива 4) хв. витримки в парах ртуті

Висновки

1. Розроблено та синтезовано багатокомпонентні халькогенідні склоподібні напівпровідники для оптичних носіїв типу WORM з фототермічним записом. Оптичні носії, в яких було використано розроблені стекла, забезпечували тривалий термін зберігання записаної інформації.

2. Розроблено технологію нанесення тонких плівок халькогенідних склоподібних напівпровідників на внутрішні поверхні скляних циліндричних підкладок для малогабаритних оптичних носіїв з імерсійним записом.

3. Досліджено процеси оптичного запису на основі фазових переходів склокристал. Визначено склади халькогенідних напівпровідників, які забезпечують високі швидкість запису та стирання записаних відбитків. Показано перспективність використання такого режиму запису для створення реконфігурованих дифракційних елементів.

4. Розроблено технологію надщільного оптичного запису на тонких плівках халькогенідних склоподібних напівпровідників з наночастинками золота.

5. Досліджено процеси фотоіндукованого масопереносу у тонких плівках халькогенідних напівпровідників і показано перспективність використання цього ефекту для створення захисних елементів.

6. Розроблено та досліджено методи створення високочутливих сенсорів важких металів на основі наноструктурованих металічних і напівпровідникових матеріалів

Подяки

Автори висловлюють подяку всім співробітникам Ужгородського центру матеріалів оптоелектроніки і фотоніки за участь у проведенні досліджень протягом багатьох років і співробітникам інституту електронної фізики Національної академії наук України, Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є Лашкарьова Національної академії наук України та Ужгородського національного університету за допомогу в проведенні наукових досліджень.

1. Petrov V., Kryuchin A., Kostyukevich S., Rubish V. *Inorganic Photolithography*, Institute for Physics of Metals, NAS of Ukraine, Kyiv, 2007.

2. Петров В.В., Крючин А.А., Богданова А.В., Сергиенко Т.И., Юдин Г.Ю. Носители информации оптических запоминающих устройств на основе теллуридных стекол. *Физическая электроника*. Львов: Вища школа. 1984. Вып. 28. С. 83–88.

3. Гамалія І.А., Крючин А.А., Сергиенко Т.И. Тепловые эффект, сопровождающие процесс долговременного считывания информации. Тез. докл. III Всесоюз. конф. по вычислительной оптоэлектронике «Проблемы оптической памяти». Ереван, 1–3 ноября 1987 г. Ереван: Изд-во АН Армянской ССР, 1982. Ч. 2. С. 91–93.

4. Крючин А.А., Петров В.В., Сергиенко Т.И., Юдин Г.Ю. Борисова, З.У., Михайлов М.Д., Лапин Ю.К., Богданова А.В. Авторское свидетельство СССР №1340425. Носитель информации для оптического запоминающего устройства. МПК G11 В 7/24. УДК 681.84.083.84(088.8). Заявители: Институт проблем моделирования в энергетике АН УССР и ЛГУ им. А.А. Жданова.

5. Serigenko T.I., Gritsenko K.P., Kryuchin A.A., Petrov V.V., & Yudin G.Y. Thermionic evaporation of films of multicomponent chalcogenide semiconductors. *Instrum. Exp. Tech. (Engl. Transl.); (United States) Journal*. Vol. 28:1, PT.2 1985-08-01 EID: 2-s2.0-0021935068.

6. Petrov V.V., Kryuchyn A.A., Gorbov I.V., Kossko I.O., Kostyukevych S.O. Analysis of properties of optical carriers after long-term storage Semiconductor Physics. *Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2009. Vol. 12, No. 4. P. 399–402.
7. Andriy Tarnai, Olessya Bogdanova, Valeriy Kyrylenko, Myron Durkot, Viacheslav Petrov and Andriy Kryuchin. The evaporation method of recording media onto cylindrical information carriers. Proc. SPIE. 1997. Vol. 3055. P. 207–211.
8. Рубіш В.В., Рубіш В.М., Леонов Д.С., Тарнай А.А., Кириленко В.К. Особливості структури і структурних перетворень в халькогенідних склоподібних напівпровідниках. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2004. Т. 2, № 2. С. 417–440.
9. Kryuchin A.A., Petrov V.V., Yudin G.Y., Sergienko T.I. Reversible recording medium based on chalcogenide glass. Proc. SPIE. 1995. Vol. 2648. P. 567–571.
10. Rubish V.M., Shtets P.P., Rubish V.V., Malesh V.I. Structural transformations and optical absorption spectra of Sb_xSe_{1-x} films. *Ukr. J. of Phys. Optics*. 2002. Vol. 3, No. 2. P. 130–133.
11. Rubish V.M., Shtets P.P., Rubish V.V., Semak D.G., Tsizh B.R. Optical media for information recording based on amorphous layers of Sb-Se-In system. *J. of Optoelectronics and Advanced Mater.* 2003. Vol. 5, No. 5. P. 1193–119.
12. Рубіш В.М., Поп М.М., Петров В.В., Макар Л.І., Крючин А.А., Ясінко Т.І., Рубіш В.В., Михайло О.А., Кайнц Д.І., Костюкевич С.О. Лазерно-індуковані зміни оптичних властивостей аморфних плівок системи Ge-Se. *Ресстрація, зберігання і оброб. даних*. 2024. Т. 26, № 2. С. 3–9. doi: 10.35681/1560-9189.2024.26.2.316668.
13. Sen Zhang, Yimin Chen, Rongping Wang, Xiang Shen, and Shixun Dai Sen. Observation of photobleaching in Ge-deficient $Ge_{16.8}Se_{83.2}$ chalcogenide thin film with prolonged irradiation. *Scientific Reports*. 2017. 7:14585. DOI:10.1038/s41598-017-14796-w.
14. Kumar Rakesh, Barik Amiyaranjan, Vinod E.M., Bapna Mukund, Sangunni K.S, & Adarsh K.V. Crossover from photodarkening to photobleaching in a- Ge_xSe_{100-x} thin films. *Optics Letters*. 2013. **38**. P. 1682–1684. DOI: 10.1364/OL.38.001682.
15. Рубіш В.М., Дуркот М.О., Крючин А.А., Макар Л.І., Михайло О.О., Поп М.М., Ясінко Т.І., Голомб Р.М., Костюкевич С.О., Костюкевич К.В., Шепелявий П.Є. Вплив лазерного випромінювання на структуру та оптичні властивості аморфних плівок системи миш'як-сурма-сірка. *Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика*. 2019. Вип. 46. С. 7–21. <https://doi.org/10.24144/2415-8038.2019.46.7-2>.
16. Крючин А.А., Петров В.В., Рубіш В.М., Костюкевич С.О., Костюкевич К.В. Створення активних метаповерхонь на плівках халькогенідних напівпровідників з фазовими переходами. *Оптоелектроніка та напівпровідникова техніка*. 2023. Т. 58. С. 195–205. doi: <https://doi.org/10.15407/jort.2023.58.195>.
17. Крючин А.А., Петров В.В., Рубіш В.М., Трунов М.Л., Костюкевич С.О., Костюкевич К.В. Технології створення дифракційних елементів на плівках халькогенідних напівпровідників. *Оптоелектроніка та напівпровідникова техніка*. 2022. Т. 57. С. 133–144.
18. Крючин А.А., Рубіш В.М., Міца О.В., Мельник О.Г. Оптичні метаповерхні для систем формування зображень *Ресстрація, зберігання і оброб. даних*. 2022, Т. 24, № 1. С. 51–64. DOI: 10.35681/1560-9189.2022.24.1.262795.
19. Костюкевич С.О., Крючин А.А., Петров В.В., Поп М.М., Рубіш В.В., Кайнц Д., Михайло О.А., Рубіш В.М. Фотоіндуковані зміни оптичних параметрів плівок Sb_xSe_{100-x} . Матеріали 10-ї Української наукової конференції з фізики напівпровідників. Ужгород: ТОВ РІК-У, 2025. 396 с.
20. Петров В.В., Крючин А.А., Рубіш В.М. Матеріали перспективних оптоелектронних уст-ройств. Київ: Наук. думка, 2012. 336 с.
21. Петров В.В., Халахан А.Ю., Пицюга А.Ю., Богданова А.В., Пашковский М.В. Диэлектрические и магнитные свойства монокристаллов системы $A^IVB^VC^{VII}$. *Физическая электроника*: сб.. Львов: Вища школа. 1985. Вып. 30. С. 70–73.
22. Петров В.В., Савельев И.О., Богданова А.В., Пашковский М.В. Акустооптические свойства монокристаллов. *Физическая электроника*: сб. Львов: Вища школа. 1985. Вып. 30. С. 73–75.
23. Петров В.В., Богданова А.В., Гладышевский В.К., Печарский В.В., Мокрая И.Р., Сичка М.Ю. Кристаллическая структура Cs_2HgCl_4 (Препринт / Львов. ун-т, 1985. С. 78–83).
24. Yannopoulos S.N., Trunov M.L. Photoplastic effects in chalcogenide glasses. *A review Physica stat. solidi (b)*. 2009. **246** (8). P. 1773–1785.
25. Trunov M.L., Lytvyn P.M., Nagy P.M., Dyachyns'ka O.M. Real-time atomic force microscopy imaging of photoinduced surface deformation in As_xSe_{100-x} chalcogenide films. *Applied Physics Letters*. 2010. **96**(11).

26. Trunov M.L., Lytvyn P.M., Dyachyn'ska O.M. Alternating matter motion in photoinduced mass transport driven and enhanced by light polarization in amorphous chalcogenide films. *Applied Physics Letters*. 2010. **97**(3).

27. Trunov M.L., Lytvyn P.M., Yannopoulos S.N., Szabo I.A., Kökényesi S. Photoinduced mass-transport based holographic recording of surface relief gratings in amorphous selenium films. *Applied Physics Letters*. 2011; 99:051906. DOI: 10.1063/1.3614432.

28. Trunov M.L., Lytvyn P.M. 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*. 2018; 493:86–94. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.04.038.

29. Trunov M.L., Lytvyn P.M., Oberemok O.S., Durkot M.O., Tarnai A.A., Prokopenko I.V., Rubish V.M. Light-induced mass transport in amorphous chalcogenides/gold nanoparticles composites. *Semiconductor Physics. Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2013. Vol. 16. No. 4. P. 354–361.

30. Trunov M. L., Lytvyn P. M. Nagy P.M., Csik A., Rubish V.M. and Kokenyesi S. Light-induced mass transport in amorphous chalcogenides: Toward surface plasmon-assisted nanolithography and near-field nanoimaging. *Phys. Stat. Solidi B*. 2014. Vol. 251, No. 7. P. 1354–1362.

31. Петров В.В., Крючин А.А., Куницький Ю.А., Рубіш В.М., Лапчук А.С., Костюкевич С.О. Методи нанолітографії. Київ: Наук. думка, 2015. 262. с.

32. Коротун А.В., Коваль А.О., Крючин А.А., Рубіш В.М., Петров В.В., Тітов І.М.. Нанофотонні технології. Сучасний стан і перспективи. Ужгород: ФОП Сабов А.М., 2019. 482 с.

33. Петров В.В., Крючин А.А., Рубіш В.М., Костюкевич С.А., Шепелявий П.С. Використання халькогенідних склоподібних напівпровідників для створення мікро- та нанорозмірних структур. *Реєстрація, зберігання і оброб. даних*. 2020. Т. 22 № 2. С. 7–18. DOI:10.35681/1560-9189.2020.22.2.211249.

34. Kryuchyn Andriy, Petrov Vyacheslav, Rubish Vasily, Trunov Mikhail, Lytvyn Peter & Kostyukevych Sergey. Formation of Nanoscale Structures on Chalcogenide Films. *Physica status solidi (b)*. 2017. **255**. 10.1002/pssb.201700405.

35. Розділ монографії Chalcogenides - Preparation and Applications. ISBN: 978-1-80355-660-4. Editor Prof. Dhanasekaran Vikraman CHAPTER TITLE: Recording of Micro/Nanosized Elements on Thin Films of Glassy Chalcogenide Semiconductors by Optical Radiation. V.V. Petrov, A.A. Kryuchyn, V.M. Rubish and M.L. Trunov. Published: March 5th, 2022 DOI: 10.5772/intechopen.102886

36. Trunov M.L., Lytvyn P.M., Sterligov V.A., Lofaj F., Prokopenko I.V. Formation of Nanostructures Upon Photoexcitation of Surface Plasmon Resonance in Nanocomposites Derived from Textured Gold Films and Chalcogenide Glass. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2018. Vol. 54, Issue. 2. P. 107–113.

37. Rubish V.M., Kyrylenko V.K., Durkot M.O., Boryk V.V. Dzumedzey R.O., Yurkin I.M., Pop M.M., Myslo Yu.M. The influence of mercury vapor on the electrical resistance of chalcogenide amorphous films. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2023. Vol. 24, No. 2. P. 335–340.

38. Kyrylenko V.K., Rubish V.M., Nykuryu L., Pisak R.P., Durkot M.O., Zapukhlyak Z.R., Fedelezh V.I., Uvarov V.N. Electrical properties of mercury modified amorphous selenium, Mat. Intern. Meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-6)», Uzhgorod, Ukraine, 2020. P. 138–139.

39. Рубіш В.М., Гасинець С.М., Дуркот М.О., Макар Л.І., Пісак Р.П., Стефанович В.О., Ясінко Т.І., Костюкевич С.О., Костюкевич К.В. Вплив лазерного випромінювання та парів ртуті на структуру аморфних плівок $Se_{100-x}Te_x$. *Реєстрація, зберігання і оброб. даних*. 2022. Т. 24, № 2. С. 3–10. <https://doi.org/10.35681/1560-9189.2022.24.2.274924>.

40. Рубіш В.М., Грещук О.М., Дуркот М.О., Макар Л.І., Мудрий С.І., Пісак Р.П., Соломон А.М., Штаблавий І.І., Юхимчук В.О., Ясінко Т.І. Структура та морфологія поверхні модифікованих ртуттю тонких плівок селену. *Реєстрація, зберігання і оброб. даних*. 2023. Т. 25, № 1. С. 22–31. <https://doi.org/10.35681/1560-9189.2023.25.1.286997>.

41. Rubish V.M, Pop M.M, Pisak R.P, Durkot M.O, Solomon A.M., Rubish V.V., Tyagur Yu.I., Mykaylo O.A., Kaynts D.I., Dzumedzey R.O., Boryk V.V., Mateik G.D. Structure and Optical Characteristics of Mercury-Modified $Se_{100-x}As_x$. *Amorphous Films. Physics and Chemistry of Solid State*. 2024. Vol. 25, No. 3. P. 471–477. DOI: 10.15330/pess.25.3.471-477.

42. Trunov M., Rubish, V. Kyrylenko, V. Durkot M. Mercury Detection Sensor Based on the Structure of Amorphous Se Film/Au Nanoparticles. P. 4–6: In 3rd International conference on innovative materials and nanoengineering, IMNE'2023: conference program and book of abstracts, Dovgoluka, Ukraine, November 10–13, 2023. Lviv, 2023. 72 p. <https://ena.lpnu.ua/handle/ntb/60510>.

Надійшла до редакції 06.02.2026