

УДК 004.08; 004.85; 539.219.1; 548.213.2; 548.53
PACS 61.43.Fs; 61.46.+w; 78.30.-j
DOI 10.24144/2415-8038.2019.46.7-21

В.М. Рубіш¹, М.О. Дуркот¹, А.А. Крючин¹, Л.І. Макар¹, О.А. Микайло¹,
 М.М. Поп^{1,2}, Т.І. Ясінко¹, Р.М. Голомб^{2,3}, С.О. Костюкевич⁴,
 К.В. Костюкевич⁴, П.Є. Шепелявий⁴

¹Ужгородська лабораторія матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, 88000, Ужгород, вул. Замкові сходи, 4, Україна, e-mail: center.uzh@gmail.com

²Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

³Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences, 1121 Budapest, Hungary

⁴Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, 03028, Київ, просп. Науки, 41

Вплив лазерного випромінювання на структуру та оптичні властивості аморфних плівок системи миш'як–сурма–сірка

Наведені результати досліджень структури і спектрів пропускання плівок системи As-Sb-S з вмістом сурми до 12 ат.%, впливу на них лазерного опромінення, умов формування рельєфних зображень з шириною елементів 0.15-0.70 мкм на поверхні дисків-оригіналів з неорганічним фоторезистом As₃₆Sb₄S₆₀. Встановлена наногетерогенна будова стекол і плівок та визначені їх оптичні характеристики – ширина псевдозабороненої зони E_g та показника заломлення n . Показано, що збільшення вмісту Sb у складі плівок та лазерне опромінення призводять до зсуву краю поглинання у довгохвильову ділянку спектру (E_g зменшується, а n зростає) 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.

Ключові слова: халькогенідні плівки, спектри пропускання, оптичні характеристики, раманівські спектри, фотоструктурні перетворення.

Вступ

Халькогенідні склоподібні напівпровідники завдяки унікальним оптичним властивостям та широкому спектру фотоіндукованих ефектів представляють значний інтерес з точки зору їх застосування в оптоелектроніці, фотоніці, наноплазмоніці (елементи ІЧ техніки та акустооптики, оптичні фільтри і хвилеводи, фотонні кристали, середовища для голографії та систем запису інформації) [1–14]. В цьому плані перспективними є стекла і аморфні плівки системи As-Sb-S (As_{40-x}Sb_xS₆₀ або (As₂S₃)_{100-y}(Sb₂S₃)_y). При дослідженні впливу лазерного випромінювання на оптичні характеристики аморфних плівок даної системи було встановле-

но [15, 16], що при однакових умовах опромінення найбільшим рівнем фотоіндукованих змін оптичних параметрів (зсув краю поглинання ΔE , зміна ширини псевдозабороненої зони E_g та показника заломлення n) володіють плівки з вмістом сурми 4 ат.% (As₃₆Sb₄S₆₀ або (As₂S₃)₉₀(Sb₂S₃)₁₀). При цьому необхідно відмітити, що досліджувані в цих роботах плівки відрізнялися по хімічному складу, товщині, умовах напилення та експонування. В [15] досліджувалися плівки As_{40-x}Sb_xS₆₀ з $x=0, 4, 6, 8$ і 10 товщиною 1–2 мкм, а в [16] — плівки з $x = 0, 0.8, 1.6, 4$ і 6 товщиною ~ 1 мкм. Деяко відмінними були і умови експонування. Відповідно відрізняються по величині і оптичні па-

раметри плівок (ΔE , E_g та n), визначені зі спектрів пропускання, і наведені в даних роботах. Наприклад, значення E_g , визначене в [15], рівне 2.385 eV, а в [16] — 2.376 eV. На думку авторів цих робіт, причина таких змін оптичних параметрів плівок — лазерно-індуковані зміни їх структури. Однак, на даний час прями структурні дослідження стекол і плівок системи миш'як-сурма-сірка з невисоким вмістом Sb не проводилися. Дана робота присвячена дослідженню раманівських спектрів стекол і плівок та спектрів пропускання плівок системи As-Sb-S з вмістом сурми до 12 ат.%, одержаних в однакових умовах, та їх змін під дією лазерного випромінювання.

Методика експерименту

Стекла $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ ($0 \leq x \leq 12$) одержували методом вакуумного плавлення відповідних сумішей попередньо синтезованих з високочистих миш'яку, сурми і сірки сплавів As_2S_3 та Sb_2S_3 . Під час синтезу використовували ступінчасте підвищення температури. Температури гомогенізації розплавів As_2S_3 і Sb_2S_3 складала 780 і 870 К, відповідно, а час гомогенізації — 48 год. Розплави періодично перемішували. Охолодження розплавів здійснювали в режимі виключеної печі. При такому режимі охолодження As_2S_3 одержано у вигляді скла, а Sb_2S_3 — у вигляді полікристалічного зливку. Подібним чином одержані стекла потрійної системи. Температура і час гомогенізації розплавів $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ були 780–830 К і 36 год., відповідно. Охолодження розплавів проводили на повітрі.

Тонкі плівки $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ ($x = 0, 0.8, 1.6, 4, 6, 8, 10, 12$) товщиною ~ 1 мкм одержували методом вакуумного випаровування стекол відповідних складів із квазізамкнених ефузійних комірок на холодні скляні підкладки на удосконаленій вакуумній установці ВУП-5, оснащеної системою контролю товщини. Сталість товщини шарів у робочій зоні забезпечувалась планетарним обертанням підкладок.

Мікрораманівські спектри стекол та свіжоприготованих і опромінених протягом 1 і 2 хв. плівок були отримані при кімна-

тній температурі за допомогою спектрометра Renishaw System 1000 ($\lambda_{зб.} = 785$ нм).

Дослідження спектрів пропускання плівок в області 400–750 нм проводили при кімнатній температурі з використанням дифракційного монохроматора МДР-3. Спектральне розділення складало не більше 10^{-3} eV.

Засвітку плівок здійснювали розфокусованим випромінюванням напівпровідникового лазера ($\lambda = 530$ нм) потужністю 100 мВт.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 і 2 (криві 1) наведені типові для всіх досліджених матеріалів спектри пропускання свіжоприготованих плівок $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ з $x = 4$ і 8. Із збільшенням вмісту Sb у складі плівок край поглинання зміщується у довгохвильову ділянку спектру, засвідчуючи зменшення ширини псевдозабороненої зони E_g . Нахил краю при цьому практично не змінюється. Це означає, що тип структурної сітки плівок при переході від As_2S_3 до Sb_2S_3 не змінюється [12]. Результати досліджень структури плівок $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ методом раманівської спектроскопії наведені нижче.

Величину E_g можна визначити із співвідношення Тауца [17]

$$\alpha(h\nu) = B \cdot \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (1)$$

яке справедливе в області високих енергій при значеннях коефіцієнта поглинання $\alpha > 10^4$ см⁻¹. Тут $h\nu$ — енергія фотона, а B — константа, яка залежить від матеріалу і характеризує нахил тауцівського краю поглинання (для свіжоприготованої плівки As_2S_3 величина B складає 846 см^{-1/2}·eV^{-1/2} [17]). Значення E_g плівок $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ ($0 \leq x \leq 8$), визначені шляхом екстраполяції залежностей $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$ до $\alpha=0$ (рис. 1 і 2 (вставки), криві 1), знаходяться в межах 2.376–2.256 eV (Рис. 3, крива 1). Видно, що з ростом вмісту сурми у складі плівок E_g зменшується. Відмітимо, що одержане нами значення E_g для плівки As_2S_3 задовільно узгоджується із значенням E_g (2.38 eV), наведеним в [17].

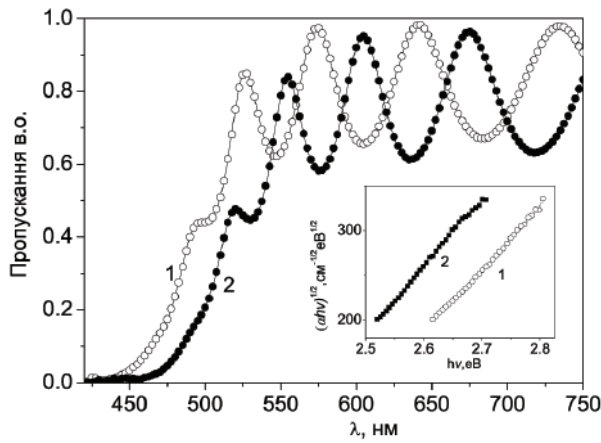


Рис. 1: Спектри пропускання та залежності краю поглинання $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$ від енергії фотонів (вставка) неопромінених (1) і опромінених протягом 2 хв. (2) плівок $(As_2S_3)_{90}(Sb_2S_3)_{10}$.

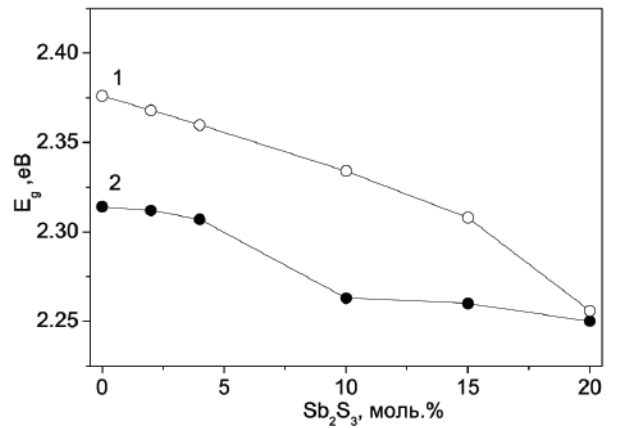


Рис. 3: Концентраційні залежності E_g неопромінених (1) та опромінених протягом 2 хв. (2) плівок системи $As_2S_3-Sb_2S_3$.

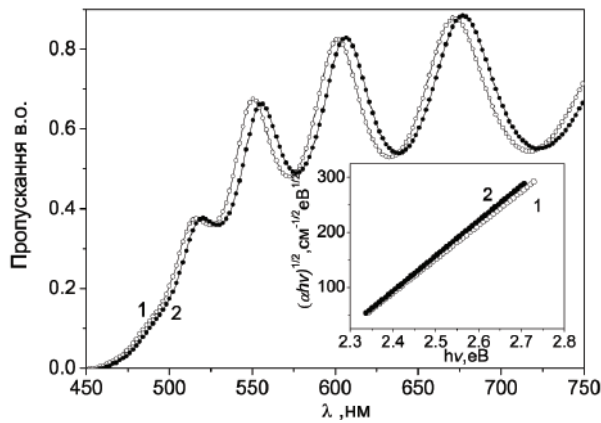


Рис. 2: Спектри пропускання та залежності краю поглинання $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2}$ від енергії фотонів (вставка) неопромінених (1) і опромінених протягом 2 хв. (2) плівок $(As_2S_3)_{80}(Sb_2S_3)_{20}$.

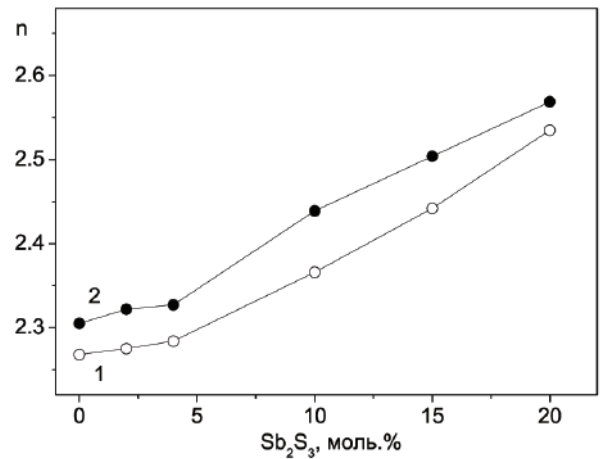


Рис. 4: Концентраційні залежності n неопромінених та опромінених протягом 2 хв. (2) плівок системи $As_2S_3-Sb_2S_3$.

Подібна узгодженість між значеннями значеннями ширини псевдозабороненої зони, визначеними в даній роботі і в роботах [15, 16], спостерігається і для плівок $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ інших складів. Наприклад, величина E_g , визначена в даній роботі для плівки $As_{36}Sb_4S_{60}$ рівна 2.360 eV, а визначена в [15] і [16] — 2.355 і 2.334 eV, відповідно. Для інших складів ситуація схожа. Як уже відмічалось, різниця в значеннях оптичних параметрів плівок може бути пов'язана з деякими відмінностями в технології їх одержання. Показники заломлення плівок визначалися із залежності [18]

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}], \quad (2)$$

де

$$N = 2s \cdot \frac{T_M - T_m}{T_M \cdot T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (3)$$

В цих виразах s — показник заломлення підкладки; T_M і T_m — інтерференційні максимуми та мінімуми спектрів пропускання в області довжин хвиль, де відсутня дисперсія показника заломлення. Композиційні залежності показника заломлення свіжоприготованих плівок $(As_2S_3)_{100-y}(Sb_2S_3)_y((As_{40-x})Sb_xS_{60})$, визначені на довжині хвилі 700 нм, наведені на рис. 4. Видно, що показник заломлення зростає при збільшенні вмісту Sb у складі плівок. Як і у випадку E_g , спостерігається добра узгодженість значень n плівок $As_{40-x}Sb_xS_{60}$,

одержаних в цій роботі і в роботі [16]. Наприклад, величина n , визначена в даній роботі для плівок з $x = 4$ і 6 , рівна 2.360 і 2.425 , відповідно. Для цих же складів в [16] приведені значення показника заломлення, рівні 2.366 і 2.442 .

При лазерній засвітці спостерігається фотопотемніння плівок. Спектри пропускання зсуваються у довгохвильову ділянку спектру (рис. 1 і 2, криві 2). При цьому максимальний зсув краю поглинання на рівні пропускання 0.2 при однакових умовах експозиції виявлений для плівки $As_{36}Sb_4S_{60}$. Дещо менший зсув краю поглинання спостерігався для плівки $As_{34}Sb_6S_{60}$. Найменші зміни в положенні краю поглинання при засвітці протягом 2 хв. спостерігались для плівок $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ з $x = 8, 10$ і 12 .

Розраховані із залежностей $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} \sim f(h\nu)$ (рис. 1 і 2 (вставки), криві 2) значення E_g для опромінених протягом 2 хв. плівок $(As_2S_3)_{100-y}(Sb_2S_3)_y$ наведені на рис. 3. Видно, що при лазерному опроміненні E_g плівок зменшується. При цьому найбільша зміна ширини псевдозабороненої зони ΔE_g виявлена для плівок з вмістом сурми 4 ат.% (0.071 еВ) і 6 ат.% (0.048 еВ), а найменша (0.006 еВ) — для плівки $As_{32}Sb_8S_{60}$. Для плівок з вмістом Sb 10 і 12 ат % зміни оптичних параметрів (E_g і n) ще менші.

Показник заломлення плівок при лазерному опроміненні зростає (рис. 4). Як видно з даного рисунка, найбільша зміна n спостерігається для плівки $As_{36}Sb_4S_{60}$. Наприклад, для опроміненої протягом 2 хв. плівки даного складу значення n , визначене на $\lambda=700$ нм, рівне 2.440 ($\Delta n = 0.080$). Для плівки $As_{34}Sb_6S_{60}$ величина Δn складає 0.069 . Для інших досліджених плівок системи $As_2S_3-Sb_2S_3$ при таких же умовах експозиції величина Δn менша. Наприклад, для плівок $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ з $x = 0.8, 1.6$ і 8 величина Δn рівна $0.054, 0.043$ і 0.023 , відповідно. Відмітимо, що при збільшенні часу опромінення рівень фотоіндукованих змін оптичних параметрів плівок (E_g і n) зменшується.

Зміна оптичних характеристик аморфних плівок $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ (зсув краю поглинання у довгохвильову область спектру, зменшення E_g , зростання n) обумовлені структурними перетвореннями, які відбува-

ються в них під дією лазерної засвітки. Подібні зміни викликаються в халькогенідних стеклах при дії на них високоенергетичного випромінювання [19–23], з тією лише різницею, що у зв'язку з високою проникною здатністю зміни оптичних властивостей краще виражені в масивних склоподібних зразках. Між фотоіндукованими та радіаційноіндукованими змінами є певні відмінності, однак механізми дії на халькогенідні склоподібні напівпровідники світлового і високоенергетичного іонізуючого випромінювань подібні [1, 6, 12, 20, 22].

Як відмічалось вище, найбільшим рівнем фотоіндукованих змін оптичних параметрів володіють плівки $As_{36}Sb_4S_{60}$ і $As_{34}Sb_6S_{60}$. Це може свідчити про більший ступінь розупорядкування структурної сітки за рахунок підвищеного вмісту в ній молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками, і, відповідно, про можливість більш суттєвої її перебудови при лазерному опроміненні. З метою підтвердження даного припущення ми дослідили раманівські спектри свіжоприготовлених та опроміненних плівок $As_{40-x}Sb_xS_{60}$, та, для порівняння, і спектри стекел тих же складів.

Спектри комбінаційного розсіювання світла стекел $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ наведені на рис. 5. Раманівський спектр скла As_4S_6 містить інтенсивну широку смугу з максимумом при 336 cm^{-1} і ряд слабких смуг при $157, 184, 230$ і 488 cm^{-1} та особливості (у вигляді невеликого плеча) при $316-318$ і $357-362$ cm^{-1} . Основна смуга обумовлена коливаннями атомів As і S в тригональних пірамідах AsS_3 . Плече при $316-318$ cm^{-1} пов'язано з деформаційними коливаннями $S-As-S$ зв'язків пірамід AsS_3 , за участі яких побудована сітка скла. Смуга при 157 cm^{-1} відноситься до $As-S-As$ коливань, а смуги при 184 і 230 cm^{-1} та плече при $357-362$ cm^{-1} обумовлені наявністю в матриці скла структурних груп з гомополярними зв'язками $As-As$ (As_4S_4) [12]. Наявністю гомополярних зв'язків $S-S$ в молекулярних фрагментах кілець і ланцюжків сірки обумовлена слабка смуга в раманівських спектрах при 488 cm^{-1} . Не виключена можливість вкладу коливань зв'язків $S-S$ і в смугу 230 cm^{-1} .

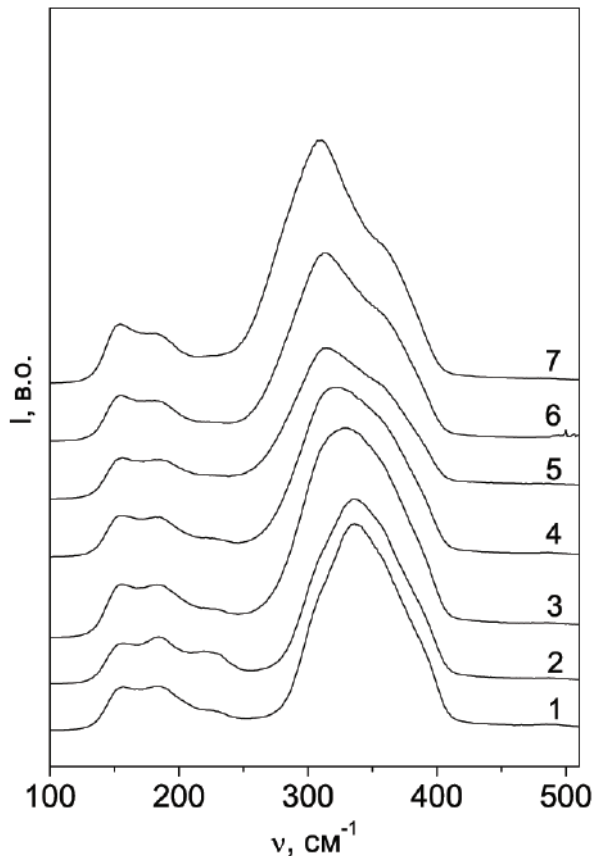


Рис. 5: Раманівські спектри стекел $As_{40-x}Sb_xS_{60}$. x , ат. %: 1–0, 2–0,8, 3–1,6, 4–4, 5–6, 6–8, 7–12.

При введенні сульфиду сурми в сульфід миш'яку і збільшенні його концентрації максимум основної смуги зміщується в низькочастотну ділянку спектру (від 336 cm^{-1} для скла $As_{40}S_{60}$ до 308 cm^{-1} для скла $As_{28}Sb_{12}S_{60}$). Відмітимо, що в склоподібному Sb_2S_3 основна смуга в раманівському спектрі знаходиться при 290 cm^{-1} [12] (293 cm^{-1} [24]). Тому, цей зсув основної смуги може свідчити про поступову заміну атомів As атомами Sb в тригональних пірамідах AsS_3 . При цьому відбувається руйнування місткових зв'язків As-S-As і, можливо, утворення змішаних містків As-S-Sb. Підтвердженням цього припущення може бути незначний зсув максимуму смуги при 157 cm^{-1} в низькочастотну ділянку спектру та зростання інтенсивності цієї смуги при збільшенні вмісту сурми. Подібна смуга при 155 cm^{-1} була виявлена в спектрах комбінаційного розсіювання світла стекел Sb_xS_{100-x} з великим вмістом сурми ($x \geq 40$). Автори даної роботи пов'язали її з наявністю в цих стеклах значної кількості структурних фрагментів з

гомополярними зв'язками Sb-Sb. В стеклах $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ утворення таких зв'язків повинно б супроводжуватися зростанням кількості зв'язків сірка-сірка. Однак, як видно з рис. 5, зростання концентрації Sb у складі стекел призводить до суттєвого зменшення інтенсивності смуги при 184 cm^{-1} і практично до виродження смуг при 230 і 488 cm^{-1} . Це свідчить про зменшення в матриці стекел структурних фрагментів з гомополярними зв'язками миш'як-миш'як та сірка-сірка. Відповідно, можна констатувати, що смуги при $\nu < 157\text{ cm}^{-1}$ в раманівських спектрах стекел системи As-Sb-S відносяться до As-S-Sb коливань, а не обумовлені наявністю в їх матриці структурних угруповань з Sb-Sb гомополярними зв'язками. На відсутність зв'язків Sb-Sb в структурній сітці стекел системи As_2S_3 - Sb_2S_3 вказують і результати досліджень, наведені в [19, 23, 25, 26].

Мікроманівські спектри плівок $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ чотирьох складів, наведені на рис. 6, суттєво відрізняються від спектрів стекел тих же складів. Вони містять значну кількість коливних смуг різної інтенсивності з максимумами при 168-170, 191-193, 220-221, 231-233, 267-271, 340-343, 358-361, 420-425 і 480-487 cm^{-1} . Відмітимо, що для плівок з $x = 0, 0,8$ і 12 інтенсивнішою є смуга при 340-343 cm^{-1} , а для плівок з $x = 4$ і 6 — смуга при 360 cm^{-1} . Для плівок з $x = 1,6, 8$ і 10 інтенсивності цих смуг приблизно однакові. Смуга при 340-343 cm^{-1} пов'язана з коливаннями атомів As(Sb) і S в тригональних пірамідах $As(Sb)S_3$. Смуга при 358-361 cm^{-1} , особливості при 377-380 cm^{-1} і частотах нижче 240 cm^{-1} відповідають структурним одиницям As_4S_4 , які в аморфній матриці знаходяться як в мономерній, так і полімерній формах [12]. Смуга при 267-271 cm^{-1} свідчить про наявність в структурній сітці свіжоприготованих плівок молекулярних фрагментів As_4S_3 . Смуги в ділянці вище 400 cm^{-1} обумовлені наявністю в плівках структурних фрагментів кілець і ланцюжків сірки. Особливостей, які могли б свідчити про наявність в структурній сітці плівок системи As-Sb-S молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками сурма-сурма, не виявлено.

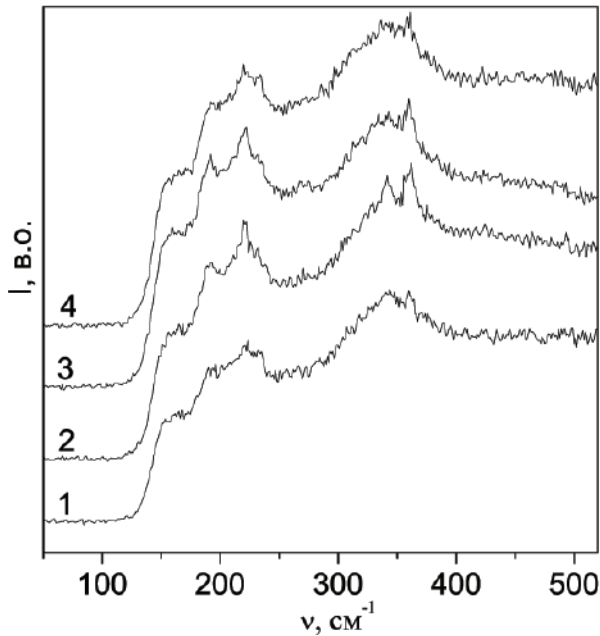


Рис. 6: Раманівські спектри свіжоприготованих плівок $\text{As}_{40-x}\text{Sb}_x\text{S}_{60}$. x , ат. %: 1–1.6; 2–4; 3–6; 4–8.

Аналіз одержаних результатів дозволяє зробити висновок про наногетерогенну будову стекол і плівок системи As-Sb-S: структурна сітка представляє собою суміш пірамідальних структурних груп $\text{As}(\text{Sb})\text{S}_3$, пов'язаними між собою двічі координованими атомами сірки, і частково полімеризованих неупорядкованих молекул з гомополярними зв'язками As-As і S-S (As_4S_4 , As_4S_3 , S_n). Із збільшенням вмісту сурми у складі стекол і плівок концентрація структурних угруповань з гомополярними зв'язками зменшується.

Опромінення плівок призводить до розриву і перемикання зв'язків As-As і S-S в цих молекулярних групах, що, в свою чергу, спричиняє їх полімеризацію в сітку тригональних пірамід AsS_3 [9, 12, 20, 22, 27]. На раманівських спектрах опромінених плівок системи $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ (рис. 7) така структурна перебудова супроводжується зменшенням інтенсивності і навіть зникненням деяких смуг (наприклад, при 267-271 cm^{-1} , 358-361 cm^{-1} , 480-481 cm^{-1}), відповідальних за гомополярні зв'язки As-As та S-S. Однак, кількість молекулярних фрагментів As_4S_4 і S_n в структурі плівок залишається значною.

Трансформація (руйнування одних і виникнення інших) хімічних зв'язків су-

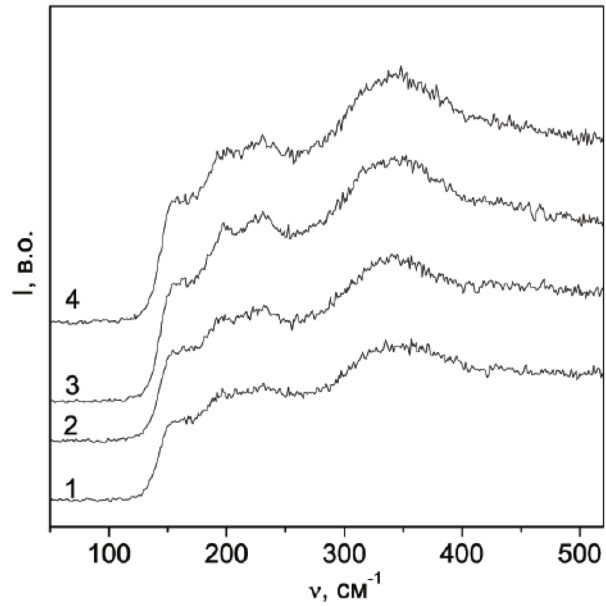


Рис. 7: Раманівські спектри опромінених протягом 2 хв. плівок $\text{As}_{40-x}\text{Sb}_x\text{S}_{60}$. x , ат. %: 1–1.6; 2–4; 3–6; 4–8.

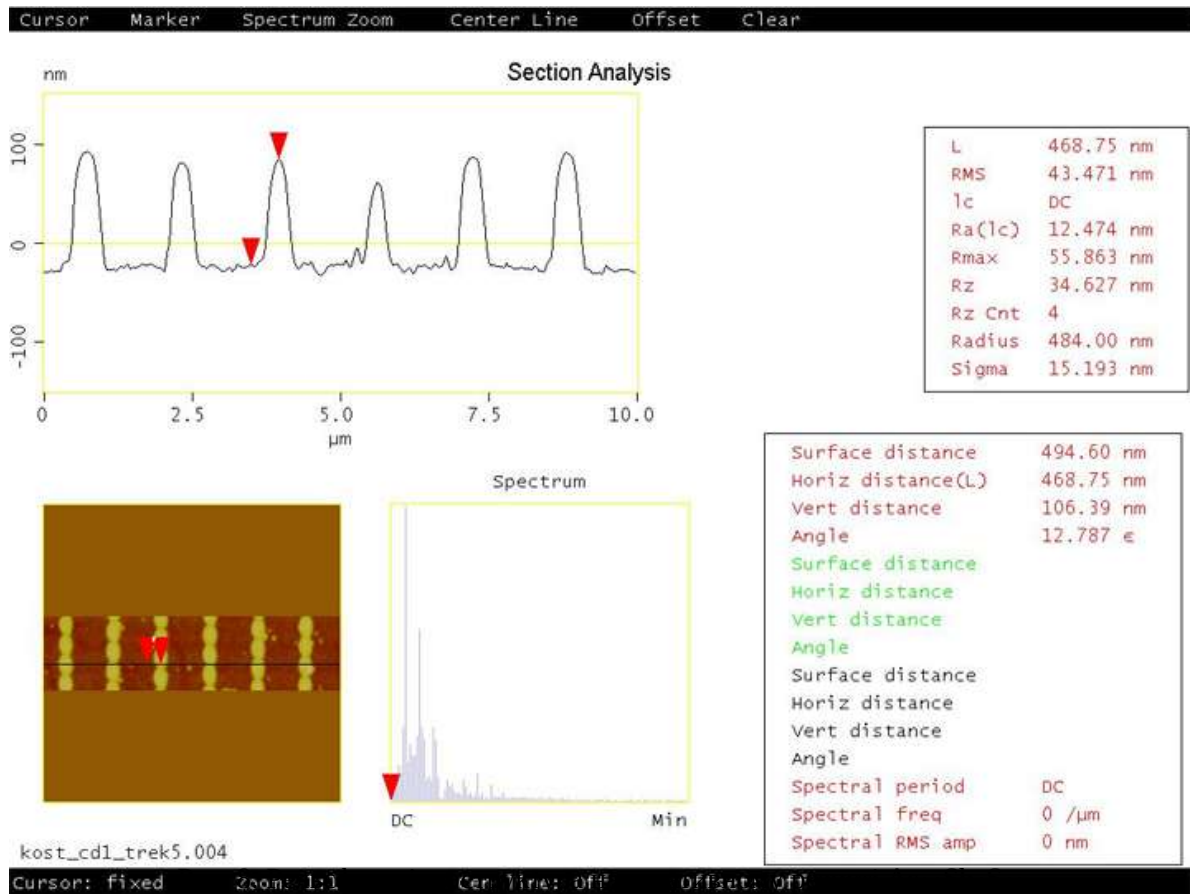
проводжується генерацією особливого типу структурних дефектів над- і недокоординованих атомів миш'яку та сірки (As_4^+ , As_2^+ , S_3^+ , S_1^-) [8, 9, 12, 20, 22, 27]. При розриві гомополярних зв'язків As-As та S-S утворюються пари координаційних дефектів (As_2^+ , S_3^+) і (As_4^+ , S_1^-). У подальшому заряджені дефектні стани трансформуються (релаксують) у структуру пірамідальних AsS_3 одиниць. Не виключена можливість участі у цих процесах метастабільних пар координаційних дефектів (As_2^+ , S_1^-) [23]. Можлива і бездефектна фотополімеризація молекулярних фрагментів типу As_4S_4 і S_n в структурну сітку $\text{AsS}_{3/2}$ [1, 12, 20, 27]. Однак, такі трансформації можливі лише при високій концентрації вихідних молекул, оскільки для їх проходження необхідно, щоб при одночасному розриві двох гомополярних зв'язків As-As та S-S всі чотири атоми були в позиції, яка задовольняє утворенню двох гетерополярних зв'язків As-S. Генерація ж пари заряджених дефектів (As_2^+ , S_3^+) або (As_4^+ , S_1^-) вимагає виконання даної умови всього для двох атомів. У зв'язку з цим ймовірність такого процесу полімеризації плівки при її опроміненні значно вища. Очевидно, що бездефектний процес полімеризації плівки є домінуючим у випадку термозбудження, оскільки при цьо-

му зростає ймовірність міграції атомів структурного остову.

Наведені вище результати досліджень фотоіндукованих змін структури та оптичних характеристик плівок системи As-Sb-S свідчать про можливість використання плівок $As_{36}Sb_4S_{60}$ та $As_{34}Sb_6S_{60}$ в якості неорганічного фоторезисту для отримання рельєфних структур на поверхні диску-оригіналу. З цією метою ми дослідили умови формування рельєфних зображень на поверхні диску-оригіналу з нанесеним резистивним шаром $As_{36}Sb_4S_{60}$.

Фоторезистивний шар для запису

дисків-оригіналів формувався методом вакуумного резистивного випаровування на скляні підкладки діаметром 120 мм адгезійного шару Cr і шару неорганічного резисту на основі скла $As_{36}Sb_4S_{60}$. Товщина підшару Cr складала 2-8 нм, а шару халькогеніду — від 100 до 300 нм. Під час осадження товщина і швидкість осадження контролювалася кварцевим датчиком, що калібрувався, а після осадження вимірювалася за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4 і атомно-силового мікроскопу Nanoscope IIIa Dimension 3000.



Експонування шарів халькогенідів здійснювалося на станції лазерного запису сфокусованим випромінюванням напівпровідникового лазера ($\lambda = 405$ нм) різної потужності (1–7 мВт) на виході мікрооб'єктиву. Після експонування фоторезисту для отримання рельєфних структур здійснювалося його проявлення в селективному травильнику на основі амінів [3, 5, 8, 28–30]. Топології отриманих мікроструктур досліджувалися

за допомогою атомно-силового мікроскопу Nanoscope IIIa Dimension 3000.

Відмітимо, що диски-оригінали з високою однорідністю і чітко заданими значеннями рельєфу та дифракційної ефективності можуть бути отримані лише при використанні контролю процесу травлення по досягнутому значенню дифракційної ефективності [8, 12, 30]. Експерименти по запису інформації сфокусованим лазерним ви-

промінюванням з використанням неорганічного фоторезисту на основі $As_{36}Sb_4S_{60}$ з довжиною хвилі 405 нм (апертура фокусуєчного об'єктиву складала 0.6) показали, що на поверхні диску-оригіналу залежно від потужності експонуючого випромінювання можуть бути отримані відбитки шириною від 0.15 мкм до 0.7 мкм. Загальний вигляд поверхні диску-оригіналу після обробки шару неорганічного фоторезисту на основі $As_{36}Sb_4S_{60}$ в селективному травнику і поперечний перетин відбитку наведено на рис. 8. Використання таких фоторезистів дає змогу здійснювати запис рельєфних зображень з шириною елементів 0.15–0.70 мкм та виготовити штампи для тиражування компакт-дисків у форматі CD, DVD та Blu-ray дисків [14].

Висновки

Збільшення вмісту сурми у складі плівок системи миш'як-сурма-сірка та лазерне опромінення призводять до зсуву краю поглинання у довгохвильову ділянку спектру, зменшення E_g і збільшення показника заломлення

плівок. При однакових умовах експонування максимальні зсув краю поглинання та зміна E_g і n виявлені для плівки $As_{36}Sb_4S_{60}$.

Встановлено, що аморфні плівки $As_{40-x}Sb_xS_{60}$, як і стекла таких же складів, мають наногетерогенну будову. Їх матриця побудована тільки бінарними структурними угрупованнями AsS_3 і SbS_3 , з'єднаними містковими зв'язками As-S-Sb, і містить значну кількість молекулярних фрагментів з гомополярними зв'язками As-As (As_4S_4 , As_4S_3) і S-S (S_n). Структурних груп з гомополярними зв'язками Sb-Sb в матриці стекел і плівок $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ не виявлено.

Лазерне опромінення плівок призводить до розриву і перемикання гомополярних зв'язків миш'як-миш'як і сірка-сірка в структурних угрупованнях As_4S_4 , As_4S_3 і S_n , що, в свою чергу спричиняє їх полімеризацію в структурну сітку тригональних пірамід AsS_3 . Показано, що аморфні плівки $As_{36}Sb_4S_{60}$ можуть бути використані в якості неорганічного фоторезисту для формування рельєфних зображень на поверхні диску-оригіналу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Семак Д.Г. Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів / Д.Г. Семак, В.М. Різак, І.М. Різак. – Ужгород: Закарпаття, 1999. – 392 с.
- [2] Stronski A.V. Application of $As_{40}S_{60-x}Se_x$ layers for high-efficiency grating production / A.V. Stronski, M. Vlcek, A. Sklenar, P.E. Shepeljavi, S.A. Kostyukevich, T. Wagner // J. Non. Cryst. Solids. – 2000. – V. 266–269. – P. 973–978.
- [3] Костюкевич С.А. Исследование процесса мастеринга компакт-дисков на неорганических фоторезистах / С.А. Костюкевич, П.Е. Шепелявий, Н.Л. Москаленко, Е.Ф. Венгер, С.В. Свечников, В.В. Петров, А.А. Крючин, С.М. Шанойло// Реєстрація, зберігання і обробка даних. – 2001. – Т.3, 4. – С.5–11.
- [4] Teteris J. Holographic recording in amorphous chalcogenide semiconductor thin films / J. Teteris // J. Optoelectron. Adv. Mater. – 2002. – V. 4. -N. 3.– P. 687–697.
- [5] Костюкевич С.А. Формування дифракційних оптичних елементів із використанням неорганічної лазерної літографії / С.А. Костюкевич, П.Е. Шепелявий, С.В. Свечников, Н.Л. Москаленко, В.М. Томчук, А.А. Коптюх, А.В. Волков, Н.Л. Казанский, Г.Ф. Костюк // Реєстрація, зберігання і обробка даних. – 2002. – Т. 4. – N.3. – С. 3–14.
- [6] Teteris J. Application of amorphous chalcogenide semiconductor thin films in optical recording technologies / J. Teteris, M. Reinfelde // J. Optoelectron. Adv. Mater. – 2003. – V.5. – P. 1355–1360.

- [7] Kostyukevich S.A. Recording the highly efficient diffraction grating by using He-Cd laser / S.A. Kostyukevich, G.M. Morozovska, V.I. Minko, P.E. Shepeliavyi, A.A. Kudryavtsev, V.M. Rubish, V.V. Rubish, I.V. Tverdokhleб, A.S. Kostiukevych, S.V. Dyrda // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2004. – V.7. – No.4. – P. 446-451.
- [8] Петров В.В. Неорганічна фотолітографія / В.В. Петров, А.А. Крючин, С.О. Костюкевич, В.М. Рубіш. – К.: ІМФ НАНУ, 2007. – 195 с.
- [9] Венгер Е.Ф. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение / Е.Ф. Венгер, А.В. Мельничук, А.В. Стронский – Київ: Академперіодика, 2007. – 283 с.
- [10] Рубіш В.М. Прямий метод формування поверхневих рельєфних ґраток у плівках халькогенідних стекл / В.М. Рубіш, М.Л. Трунов, П.М. Литвин, Е.В. Гера, А.А. Тарнай, М.Ю. Риган, М.Є. Петраченко // *Реєстрація, зберігання і обробка даних*. – 2010. – Т. 12, N. 2. – С.43–51.
- [11] Eggleton B.J. Chalcogenide photonics / B.J. Eggleton, B.L. Davies, K. Richardson // *Nature photonics*. – 2011. – V.5. – P.141–148.
- [12] Петров В.В. Матеріали перспективних оптоелектронних пристроїв / В.В. Петров, А.А. Крючин, В.М. Рубіш. – К.: Наукова думка, 2012. – 336 с.
- [13] Индутный И.З. Оптическая запись микро и наноразмерных рельефных структур на неорганических резистах Ge-Se / И. З. Индутный, А. А. Крючин, Ю. А. Бородин, В. А. Данько, М. В. Луканюк, В. И. Минько, П. Е. Шепелявый, Э. В. Гера, В. М. Рубиш // *Реєстрація, зберігання і обробка даних*. – 2013. – Т.14. – N.5. – С. 3–12.
- [14] Петров В.В. Методи нанолітографії / В.В. Петров, А.А. Крючин, Ю.А. Куницький та ін. – Київ: Наукова думка, 2015. – 262с.
- [15] Rubish V.M. Photo-thermoinduced changes of transmission spectra of $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ amorphous layers / V.M. Rubish, E.B. Gera, M.M. Pop, V.M. Maryan, S.O. Kostyukevych, N.L. Moskalenko, D.G. Semak, K.V. Kostyukevych, A.A. Kryuchin, V.V. Petrov // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2009. – V.12. – No.3. – P.251–254.
- [16] Rubish V.M. Laser-induced changes in the optical characteristics of amorphous films of the As-Sb-S system / V. M. Rubish, M. M. Pop, O. A. Mykaylo, A. A. Kryuchyn, V. M. Maryan, M. O. Durkot, T. I. Yasinko, S. O. Kostyukevich, K. V. Kostyukevich // *Scientific Herald of Uzhhorod University Physics series*. – 2017. – No. 42. – P.14–26.
- [17] Petkov K. Compositional dependence of the photoinduced phenomena in thin chalcogenide films / K. Petkov // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* – 2002. – V. 4. – No. 3. – P. 611–629.
- [18] Swanepoul R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon / R. Swanepoul // *J. Phys. E: Sci. Instrum.* – 1983. – V.16. – P.1214-1222.
- [19] Шпотюк О.И. Радиационно-термические эффекты в стеклообразных полупроводниках системы $As_2S_3-Sb_2S_3$ / О.И. Шпотюк, И.В. Савитский // *Укр. Физ. Ж.* – 1989. – Т.34. – №6. – С. 894-898.
- [20] Шпотюк О.И. Деструкционно-полимеризационные превращения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / О.И. Шпотюк, К.К. Шварц, В.Н. Корнелюк и др. – Рига: Издательство ИФ Латвийской АН, 1991. – 105 с.

- [21] Balitska V.O. Radiation-induced structural transformations in vitreous chalcogenide semiconductors / V.O. Balitska, O.I. Shpotyuk // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – V. 227-230. – P.723-727.
- [22] Shpotyuk O.I. Free volume in vitreous chalcogenide semiconductors: possibilities of positron annihilation lifetime study / O.I. Shpotyuk, J. Filipecki. – Wydawnictwo WSP Czestochowa, 2003. – 114 p.
- [23] Balitska V. Radiation-induced defects in As-Sb-S glass / V. Balitska, Y. Shpotyuk, J. Filipecki, and O. Shpotyuk// *IOP Conf. Series: Mat. Science and Engineering.* – 2010. – V.15. – P. 012054, (1-6).
- [24] Turyanitsa I.D. Raman spectra and dielectric properties of glasses of the Sb-S-I system / I.D. Turyanitsa, L.K. Vodop'yanov, V.M. Rubish, L.Yu. Kengerlinskii, M.V. Dobosh // *J. Appl. Spectroscopy.* – 1986. – V.44. – No.5. – pp. 501-504.
- [25] Kato M. Far infrared and Raman spectra in $(As_2S_3)_{100-x}(Sb_2S_3)_x$ glasses / M. Kato, S. Onari, T. Arai // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1983. – V.22. – No.9. – P. 1382-1387.
- [26] El. Idrissi Raghni M.A. Local structure of glasses in the As–2S₃-Sb₂S₃ system / M.A. El Idrissi Raghni, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1995. – V.192&193. – P.191-194.
- [27] Рубіш В.В. Особливості структури і структурних перетворень в халькогенідних склоподібних напівпровідниках/ В.В. Рубіш, В.М. Рубіш, Д.С. Леонов А.А. Тарнай, В.К. Кириленко // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2004. – Т.2. – №2. – С. 417-440.
- [28] Костюкевич С.А. Запись информации в тонких слоях халькогенидных полупроводников, основанная на фотоиндуцированных преобразованиях / С.А. Костюкевич, А.Н. Морозовская, П.Е. Шепелявий и др. // *Оптический журнал.* –2005. –72. – No.5. – С. 76–80.
- [29] Kostyukevych S.A. Investigation of the Process for Manufacturing Optoelectronic Devices Using Non-Organic Photoresists / S.A. Kostyukevych, A.A. Kryuchyn, A.N. Morozovska, V.V. Petrov, P.E. Shepeliavyi, E.V. Kostyukevich, I.V. Tverdokhlebl // *Proc. of SPIE.* – 2005. – 5713. – P.43–53.
- [30] Kryuchyn A.A. Formation of Nanoscale Structures on Chalcogenide Films / A.A. Kryuchyn, V.V. Petrov, V.M. Rubish, M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, S.A. Kostyukevich // *Physica status solidi. B.* – 2018 – V.255. – No. 6. – P. 1700405 (1-5).

Стаття надійшла до редакції 24.11.2019

В.М. Рубиш¹, М.А. Дуркот¹, А.А. Крючин¹, Л.И. Макар¹, О.А. Михайло¹,
М.М. Поп^{1,2}, Т.И. Ясинко¹, Р.М. Голомб^{2,3}, С.А. Костюкевич⁴,
К.В. Костюкевич⁴, П.Є. Шепелявий⁴

¹Институт проблем регистрации информации НАН Украины, 88000, Ужгород, ул. Замковые сходы, 4
center.uzh@gmail.com

²Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

³Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences, 1121 Budapest, Hungary

⁴Институт физики полупроводников им. В.Е.Лашкарева НАН Украины, 03028, Киев, пр. Науки, 45

Влияние лазерного излучения на структуру и оптические свойства аморфных пленок системы мышьяк–сурьма–сера

Приведены результаты исследований структуры и спектров пропускания пленок системы As-Sb-S с содержанием сурьмы до 12 ат.%, влияния на них лазерного облучения, условий формирования рельефных изображений с шириной элементов 0.15–0.70 мкм на поверхности дисков-оригиналов с неорганическим фоторезистом $As_{36}Sb_4S_{60}$. Установлено наногетерогенное строение пленок и определены их оптические характеристики – ширина псевдозапрещенной зоны E_g и показатель преломления n . Показано, что увеличение содержания Sb в составе пленок и лазерное облучение приводят к смещению края поглощения в длинноволновую область спектра (E_g уменьшается, а n возрастает). Максимальные изменения оптических характеристик выявлены для пленок с содержанием сурьмы 4 ат.%. Изменения оптических параметров вызваны фотоструктурными превращениями, происходящими в пленках при облучении.

Ключевые слова: халькогенидные пленки, спектры пропускания, оптические характеристики, рамановские спектры, фотоструктурные превращения.

V.M. Rubish¹, M.O. Durkot¹, A.A. Kryuchyn¹, L.I. Makar¹, O.A. Mykaylo¹,
M.M. Pop^{1,2}, T.I. Yasinko¹, R.M. Holomb^{2,3}, S.O. Kostyukevich⁴,
K.V. Kostyukevich⁴, P.E. Shepelyavy⁴

¹Institute for Information Recording, NAS of Ukraine, 4, Zamkovi Skhody str., 88000 Uzhhorod, Ukraine,
e-mail: center.uzh@gmail.com

²Uzhhorod National University, 54, Voloshina str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

³Wigner Research Centre for Physics, Hungarian Academy of Sciences, 1121 Budapest, Hungary

⁴V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, 41, Prosp. Nauky, 03028 Kyiv,
Ukraine

The influence of laser radiation on the structure and optical properties of amorphous films in arsenic–antimony–sulphur system

Purpose. $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ amorphous films are suitable for creation of highly efficient, diffraction gratings, optical diffraction elements, optical compact-disks and sensors, waveguides, elements for infrared and nonlinear optics. This paper is devoted to investigation of Raman spectra of glasses and films and transmission spectra of films in As-Sb-S system with the Sb content up to 12 at % and their changes under laser radiation.

Methods. Raman and optical spectroscopy, atomic force microscopy. The transmission spectra were studied in 400–750 nm range at room temperature using a diffraction monochromator “MDR-23”. The spectral resolution was no worse than 10-3 eV.

Results and discussion: Increased concentration of antimony in the composition of $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ ($0 \leq x \leq 12$) amorphous films and laser irradiation ($\lambda=530$ nm) of them result in the shift of their absorption edge to the longwave range. In this case the pseudogap width E_g decreases, whereas the index n increases. Under the same conditions of irradiation, the largest changes in optical parameters occur in the $As_{36}Sb_4S_{60}$ film. Changes in the optical characteristics of films are caused by photostructural transformations taking place in them under the laser irradiation.

The nanoheterogenous structure of the studied films was established. The structural matrix of $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ films is built from As(Sb)S₃ pyramidal units connected by bridging S atoms. No molecular fragments with Sb-Sb bonds in the structure of films were detected. However, the large amount of structural groups with homopolar As-As (As_4S_4 , As_4S_3) and S-S bonds (Sn) are present in the structure of films. The laser irradiation of $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ films leads to the breaking and switching of As-As and S-S bonds in As_4S_4 , As_4S_3 , and Sn type structural fragments. accompanied with the formation of structural units with heteropolar bonds As-S (AsS_3). These structural transformations are related with the decreasing content of molecular fragments possessing homopolar bonds in films matrix.

Conclusions. Transmission and Raman spectra of as-prepared and irradiated $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ amorphous films were investigated. The nanoheterogenous structure of the studied films was confirmed by Raman spectra. It was established that the growth of the Sb content in composition of films and irradiation induced the absorption edge shift to the long-wave region, E_g decreased and n increased. The largest changed in optical parameters of as-prepared and irradiated films occur in the $As_{36}Sb_4S_{60}$ film. These changes are caused by the photostructural transformations, which are accompanied by decreasing in the number of structural groups with homopolar bonds in films matrix.

Keywords: chalcogenide films, transmission spectra, optical characteristics, Raman spectra, photostructural transformations.

REFERENCES

- [1] Semak, D.I., Rizak, V.M., Rizak, I.M. (1999), «Photothermostructural Transformations of Chalcogenides» [«Fototermostrukturni peretvorennia khalkohenidiv»], Zakarpattya Publ., Uzhgorod, 392 p.

- [2] Stronski, A.V., Vlcek, M., Sklenar, A., Shepeljavi, P.E. Kostyukevich, S.A. Wagner, T. (2000), «Application of $As_{40}S_{60-x}Se_x$ layers for high-efficiency grating production», *J. Non. Cryst. Solids.* – 2000. – V. 266–269. – P. 973–978.
- [3] Kostyukevich, S.A., Shepeliavyi, P.E., Moskalenko, N.L. et al. (2001), «Study of mastering the compactdisks based on inorganic photoresists» [«Issledovanie protsessa masterinha kompakt-diskov na neorhanicheskikh fotorezistakh»], *Data Recording, Storage & Processing*, V.3, No.4, pp.5-11.
- [4] Teteris, J. (2002), «Holographic recording in amorphous chalcogenide semiconductor thin films», *J. Optoelectron. Adv. Mater*, V. 4, N.3, pp. 687–697.
- [5] Kostyukevich, S.A., Shepelyavy, P.E., Svechnikov, S.V. et al. (2002), «Formation of diffraction optical elements by using inorganic laser lithography» [«Formuvannia dyfraktsiinykh optychnykh elementiv iz vykorystanniam neorhanichnoi lazernoii litohrafii»] *Data Recording, Storage & Processing*, V.4, No.3, pp. 3-14.
- [6] Teteris, J., Reinfelde, M. (2003), «Application of amorphous chalcogenide semiconductor thin films in optical recording technologies», *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, V.5, pp. 1355-1360.
- [7] Kostyukevich, S.A., Morozovska, G.M., Minko, V.I. , Shepeliavyi,P.E., Kudryavtsev, A.A., Rubish, V.M., Rubish,V.V., Tverdokhlebl,I.V., Kostyukevych1, A.S., Dyrda, S.V., (2004), «Recording the highly efficient diffraction grating by using He-Cd laser», *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, V.7, No.4, pp. 446-451.
- [8] Petrov, V.V., Kryuchin, A.A., Kostyukevich, S.A., Rubish V.M. (2007), «Inorganic Photolithography» [«Neorhanichna fotolitohrafiia»], *Institute of Metal Physics, NAS of Ukraine, Kyiv*, 195 p.
- [9] Venger, E.F., Melnichuk, A.V., Stronsky, A.V., (2007), «Photostimulated Process in Semiconductors and Their Practical Application. Chalcogenide Vitreous» [«Fotostimulirovannye protsessy v khalkohenidnykh stekloobraznykh poluprovodnikakh i ikh prakticheskoe primeneniye»], *Akadempriodika Publ., Kyiv*, 283 p.
- [10] Rubish, V.M., Trunov, M.L., Lytvyn, P.M. et al. (2010), «Direct method of the surface relief gratings formation in films of chalcogenide glasses» [«Priamyi metod formuvannia poverkhnevnykh reliefnykh hratok u plivkakh khalkohenidnykh stekol»], *Data Recording, Storage & Processing*, V.12, No.2, pp.43-51.
- [11] Eggleton, B.J., Davies, B.L., Richardson, K. (2011), «Chalcogenide photonics», *Nature photonics*, V.5, pp.141-148.
- [12] Petrov, V.V., Kryuchin, A.A., Rubish, V.M. (2012), «Materials for Perspective Optoelectronic Devices» [«Materialy perspektivnykh optoelektronnykh ustrojstv»], *Naukova dumka-Verlag, Kiev*, 336 p.
- [13] Indutnyi, I.Z., Kryuchin, A.A., Borodin, Yu.A. et al. (2013), «Optical recording of micro- and nano-sized relief structures on Ge-Se inorganic resists» [«Opticheskaja zapis mikro i nanorazmernykh relifnykh struktur na neorhanicheskikh rezistakh Ge-Se»], *Data Recording, Storage & Processing* , V.15, No.4, pp.3-12.
- [14] Petrov, V.V., Kryuchin, A.A., Kunitsky, Yu.A. et. al. (2015), «Methods of nanolithography» [«Metody nanolitohrafii»], *Naukova dumka. Verlag, Kyiv*, 262 p.

- [15] Rubish, V.M., Gera, E.V., Pop, M.M., Maryan, V.M., Kostyukevych, S.O., Moskalenko, N.L., Semak, D.G., Kostyukevych, K.V., Kryuchin, A.A., Petrov V.V. (2009), «Photothermoinduced changes of transmission spectra of $As_{40-x}Sb_xS_{60}$ amorphous layers», href<https://doi.org/10.15407/spqeo12.03.251> Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, V.12, No.3, pp. 251–254.
- [16] Rubish, V.M., Pop, M.M., Mykaylo, O.A., Kryuchyn, A.A., Maryan, V.M., Durkot, M.O., Yasinko, T.I., Kostyukevich, S.O., Kostyukevich K.V., (2017), «Laser-induced changes in the optical characteristics of amorphous films of the As-Sb-S system», Scientific Herald of Uzhhorod University Physics series, No. 42, pp.14–26.
- [17] Petkov, K. (2002), «Compositional dependence of the photoinduced phenomena in thin chalcogenide films», J. Optoelectron. Adv. Mater., V.4, No. 3, pp. 611-629.
- [18] Swanepoul, R. (1983), «Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon», J. Phys. E: Sci. Instrum., V.16, pp.1214-1222.
- [19] Shpotyuk, O.I., Savitsky, I.V. (1989), «Thermal Radiation Effects in Glassy Semiconductors of $As_2S_3-Sb_2S_3$ system» [«Radiatsionno-termicheskie efekty v stekloobraznykh poluprovodnikakh sistemy $As_2S_3-Sb_2S_3$ »], Ukr. Phys. J., V.34, No.6, pp.894-898.
- [20] Shpotyuk, O.I., Shwarts, K.K., Kornelyuk, V.N. et.al (1991), «Destruction Polymerization Transformations in Chalcogenide Vitreous» [«Destruktsionno-polimerizatsionnye prevrashchenia v khalkohenidnykh stekloobraznykh poluprovodnikakh»], Semiconductors. Institute of Physics, Latvian AS Publ., Riga, 105 p.
- [21] Balitska V.O., Shpotyuk O.I. (1998), «Radiation-induced structural transformations in vitreous chalcogenide semiconductors», J. Non-Cryst. Solids., V. 227-230, pp.723-727.
- [22] Shpotyuk O.I., Filipecki J. (2003), «Free volume in vitreous chalcogenide semiconductors: possibilities of positron annihilation lifetime study», Wydawnictwo WSP Czestochowa, 114 p.
- [23] Balitska V., Shpotyuk Y., Filipecki J., Shpotyuk O. (2010), «Radiation-induced defects in As-Sb-S glass», IOP Conf. Series: Mat. Science and Engineering, V.15, pp. 012054, (1-6).
- [24] Turyanitsa I.D., Vodop'yanov L.K., Rubish V.M., Kengerlinskii, L.Yu., Dobosh, M.V. (1986), «Raman spectra and dielectric properties of glasses of the Sb-S-I system», J. Appl. Spectroscopy, V.44, Iss.5, pp. 501-504.
- [25] Kato M., Onari S., Arai T. (1983), «Far infrared and Raman spectra in $(As_2S_3)_{100-x}(Sb_2S_3)_x$ glasses», Jap. J. Appl. Phys., V.22, No.9, pp. 1382-1387.
- [26] El Idrissi Raghni M.A., Lippens P.E., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C. (1995), «Local structure of glasses in the As- $2S_3$ - Sb_2S_3 system», J. Non-Cryst. Solids., V.192&193, pp.191-194.
- [27] Rubish, V.M., Rubish, V.V., Leonov, D.S. et al. (2004), «Features of the structure and structural transformations in chalcogenide glassy semiconductors» [«Osoblyvosti struktury i strukturnykh peretvoren v khalkohenidnykh sklopodibnykh napivprovodnykakh»], Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies, V.2, No.2, pp.417–440.
- [28] Kostyukevich S.A., Shepeliavyi P.E., Morozovska G.M., (2005), «Information recording in thin layers of chalcogenide semiconductors based on photoinduced transformations», [«Zapis informatsii v tonkih sloyah halkogenidnyih poluprovodnikov, osnovannaya na fotoindutirovannyih preobrazovaniyah»], J. Opt. Technology, V.72, No.5, pp. 76–80.

- [29] Kostyukevych S.A., Kryuchyn A.A., Morozovska A.N., Petrov, V.V., Shepeliavyi, P.E., Kostyukevich, E.V., Tverdokhle, I.V. (2005), «Investigation of the Process for Manufacturing Optoelectronic Devices Using Non-Organic Photoresists», Proc. of SPIE, V. 5713, pp.43–53.
- [30] Kryuchyn A.A., Petrov V.V., Rubish V.M. Trunov, M.L., Lytvyn, P.M., Kostyukevich, S.A. (2018), «Formation of Nanoscale Structures on Chalcogenide Films», Physica status solidi. B., V.255, No. 6, pp. 1700405 (1-5).

©Ужгородський національний університет