

Р.Р. Романюк^{1,2}

Особливості будови енергетичної щільності аморфних плівок моноселеніду германію з домішками вісмуту

¹Західний науковий центр НАН України і МОН України, вул. Матейка, 4, Львів, 79007, Україна,
e-mail: rrr_roman@rambler.ru

²Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8а, Львів, 79005, Україна

На підставі фотоелектричних та оптичних досліджень аморфних плівок $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$ встановлено, що домішки Ві приводять до змін у електронно-дефектній підсистемі конденсатів. Розраховано енергетичне розташування локалізованих станів енергетичної щільності аморфних плівок $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$ та запропоновано особливості її трансформації при додаванні домішки Ві.

Ключові слова: GeSe, Ві, аморфні плівки, локалізовані стани.

Стаття поступила до редакції 18.06.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Халькогенідні матеріали є одними з широко використовуваних аморфних напівпровідників в оптиці, електроніці та оптоелектроніці, зокрема, при створенні швидких оптичних перемикачів, хвилеводів, елементів пам'яті, оптичних датчиків, інфрачервоних лазерів [1, 2]. Збурення аморфних халькогенідних систем зовнішніми чинниками може спричинювати оборотні чи необоротні зміни в їх структурі та фізичних властивостях [3]. Такі явища в основному пов'язані з високою гнучкістю аморфних сіток, які мають низький рівень координації та порівняно великі внутрішні вільні об'єми.

В аморфних напівпровідниках наявні локалізовані дефектні стани можуть виступати в якості пасток для носіїв заряду, отже і впливати на багато властивостей матеріалу та параметри пасток (їх енергетичне розташування, розподіл по енергії, концентрацію та переріз захоплення). Дослідження аморфних плівок GeSe встановили їх чутливість до дії високоенергетичного випромінювання [4, 5]. Додавання Ві до аморфних матеріалів на основі Ge-Se є ефективним інструментом зміни їх властивостей [6, 7], унаслідок чого виникає можливість керованого впливу на фізичні властивості таких матеріалів. Попередні результати щодо впливу Ві на структуру і властивості аморфних плівок $a\text{-GeSe}$ наведені у [8, 9]. Метою даної роботи є вивчення впливу модифікування вісмутом на зміни електронних станів в енергетичній щільності аморфних конденсатів $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$ ($0 \leq x \leq 0,15$).

І. Експериментальна частина

Об'ємні сплави $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0; 0,03; 0,07; 0,11; 0,15$) отримували методом розплаву в кварцових ампулах стехіометричного GeS з добавками Ві певних концентрацій при залишковому тиску 10^{-2} Па з компонентів високої чистоти (не менше 99,999 %). Для кращої гомогенізації ампули з розплавами піддавали вібрації та гартуванню в холодній воді. Плівкові конденсати товщиною 0,5 - 1,2 мкм отримували на установці ВУП-5 методом дискретного термічного випаровування у вакуумі 10^{-4} Па на підкладки з ситалу та кварцу при температурі $T_n = 293$ К. На підкладки попередньо напилювали контакти з міді. Товщину плівок визначали із використанням інтерференційного мікроскопа МІИ-4. Кількісний склад плівок та рівномірність розподілу компонент контролювали рентгеноспектральним аналізатором Camebax.

Фотоелектричні властивості зразків досліджували методами немодульованого і модульованого освітлення у залежності від температури та спектрального складу збуджувального світла. Температурні залежності фотопровідності досліджували в температурному інтервалі 150 – 350 К. Фотострум реєстрували електрометричним вольтметром В7Е-42. Фотопровідність обчислювали за формулою [10]:

$$S_{\phi} = v(R + r_0)^2 / r_0^2 VR - vr_0 R(R + r_0) l / S,$$

де v – змінний сигнал, який знімали з еталонного опору R ; r_0 – опір зразка; V – напруга зміщення, яка

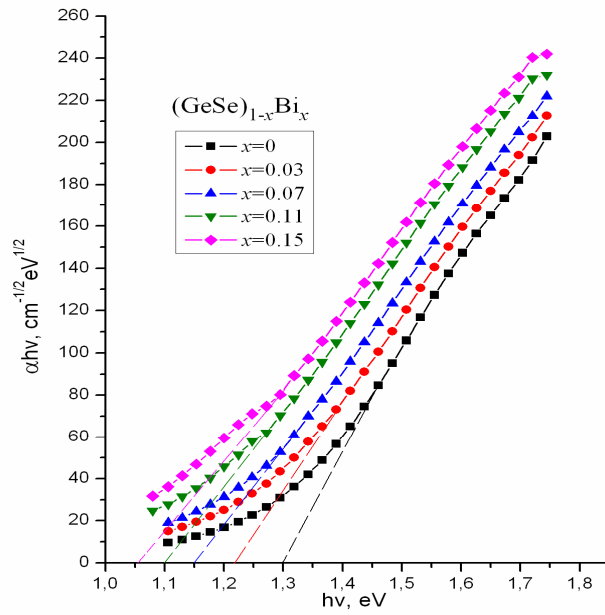


Рис. 1. Залежності коефіцієнта оптичного поглинання αl у координатах $(\alpha l \cdot hv)^{1/2} = f(hv)$ для зразків $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$

подається на зразок і еталонний опір; l і S - довжина і площа поперечного перерізу зразка. Оптичні властивості аморфних конденсатів досліджували в спектральній області 500-1200 нм на однопроменевому приладі КСВУ-12 з електронною системою запам'ятовування і обробки результатів.

II. Результати

Із збільшенням концентрації Bi в аморфних плівках $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$ край оптичного поглинання зміщується в бік менших енергій фотонів, а значення коефіцієнта поглинання (α) збільшуються. Ширина

оптичної щілини, визначена із залежності

$\{ \alpha h\nu \}^{1/2} = f(h\nu)$ методом Тауца (рис. 1), при збільшенні вмісту Bi зменшується (табл. 1). Показник заломлення плівок (n) із збільшенням концентрації Bi зростає (рис. 2). Значення n змінюються більш помітно при концентраціях Bi $x \leq 7$ ат. часток, а при більшому вмісті Bi зростання значень n сповільнюється. Характер змін параметрів E_0 та n при додаванні Bi задовільно узгоджується співвідношенням Мосса [11]: $n^4 \cdot E_0 = \text{const}$,

Температурні залежності темної електропровідності аморфних плівок GeSe (рис. 3) описуються залежністю Арреніуса [12]: $s = s_0 \exp(-DE_s/kT)$, де s_0 - постійна, DE_s - енергія активації провідності, що свідчить про активаційний механізм провідності. Для вісмутвмісних конденсатів $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$ (0.03; 0.07; 0.11) у низькотемпературній ділянці спостерігається стрибкова провідність по локалізованих станах навколо рівня Фермі із змінною довжиною стрибка [8]. Плівкові зразки $(\text{GeSe})_{0.85}\text{Bi}_{0.15}$ у досліджуваному температурному інтервалі проявляли слабку залежність електропровідності від температури. Знак термо-е.р.с. вказує на те, що основні носії заряду в зразках $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$ з вмістом Bi до 11 ат.% - дірки, а в плівках $(\text{GeSe})_{0.85}\text{Bi}_{0.15}$ - електрони, тобто відбувається інверсія типу провідності аморфних плівок GeSe унаслідок модифікування вісмутом. На підтвердження цього висновку корисними є дослідження ефекту Холла, але труднощі з вимірюванням малих напруг на високоомних плівках не дозволили нам прецизійно провести такі дослідження.

Фотострум наростає за експоненціальним

Таблиця 1

Енергія активації темної провідності DE_s , ширина оптичної щілини E_0 , нахил експоненціальної ділянки краю поглинання Γ , показник заломлення n плівок GeSe-Bi

Хімічний склад конденсатів	DE_s , eB	E_0 , eB	Γ , eB ⁻¹	n
GeSe	0,66	1,30	13,1	2,92
$(\text{GeSe})_{0,97}\text{Bi}_{0,03}$	0,64	1,22	12,8	2,96
$(\text{GeSe})_{0,93}\text{Bi}_{0,07}$	0,58	1,15	11,1	3,01
$(\text{GeSe})_{0,89}\text{Bi}_{0,11}$	0,46	1,10	10,4	3,04
$(\text{GeSe})_{0,85}\text{Bi}_{0,15}$	0,18	1,06	9,9	3,07

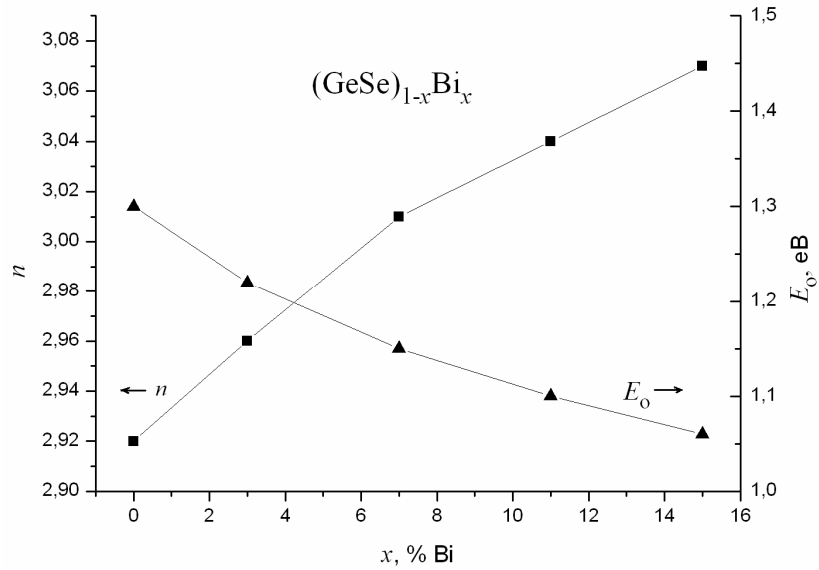


Рис. 2. Концентраційні залежності показника заломлення n та ширини оптичної щілини E_0 аморфних плівок $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$.

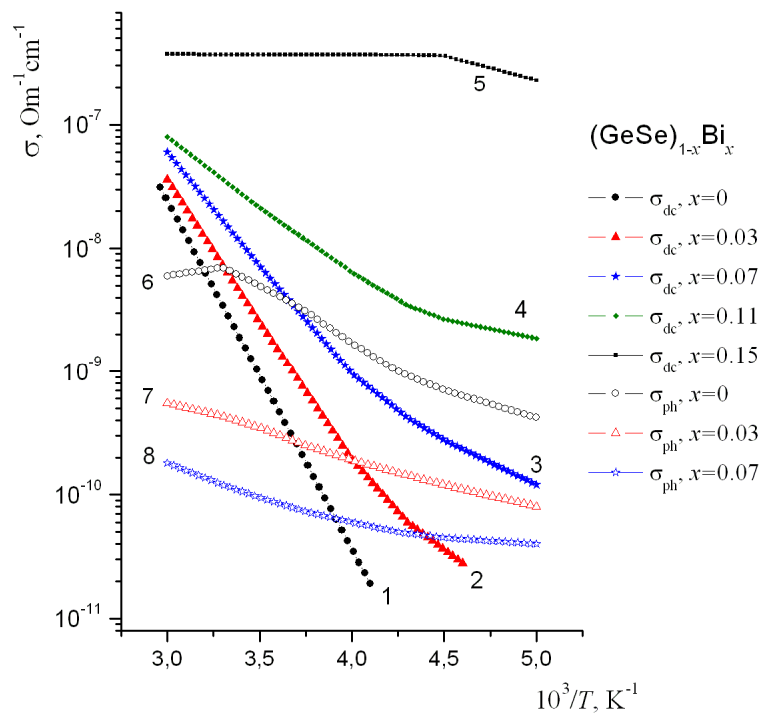


Рис. 3. Залежності статичної електропровідності (криві 1-5) та фотопровідності (криві 6-8) аморфних плівок $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$.

законом при нагріванні охолоджених зразків $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$ й виділяються ділянки з двома різними енергіями активації фотопровідності [9]. Низькотемпературні ділянки ($T < 230 \text{ K}$) володіють значно меншою енергією активації фотопровідності (табл. 2). Температурні залежності фотопровідності немодифікованих плівок GeSe характеризуються третьою ділянкою. Для цих зразків при температурах близько 290 K з підвищенням температури фотопровідність проходить через максимум, що відповідає температурі, де фотострум стає співмірним з темновим. Така поведінка

фотопровідності в інтервалі $T > 290 \text{ K}$, на нашу думку, пов'язана із температурним гасінням фотопровідності.

Залежності фотоструму від інтенсивності освітлення дозволяють виявити ділянки з мономолекулярною чи бімолекулярною рекомбінацією. Вимірювання фотопровідності в залежності від інтенсивності світла були виконані на тонких плівках GeSe при температурах 300 K і 345 K. Фотопровідність підпорядковується степеневій залежності від інтенсивності освітлення $\sigma_{\text{ph}} = \alpha F^\gamma$, з якої визначено показник γ (рис. 4). На ділянках

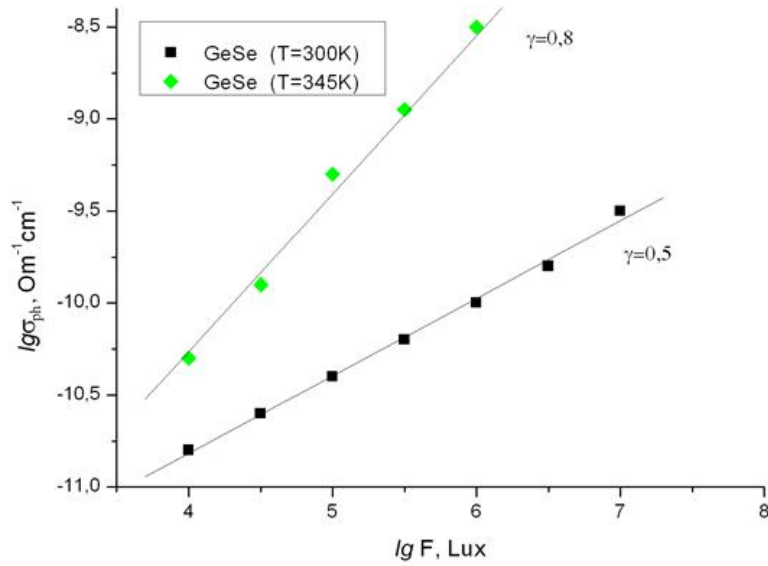


Рис. 4. Залежності фотопровідності від інтенсивності освітлення при температурах 300К і 345К для аморфних плівок $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$

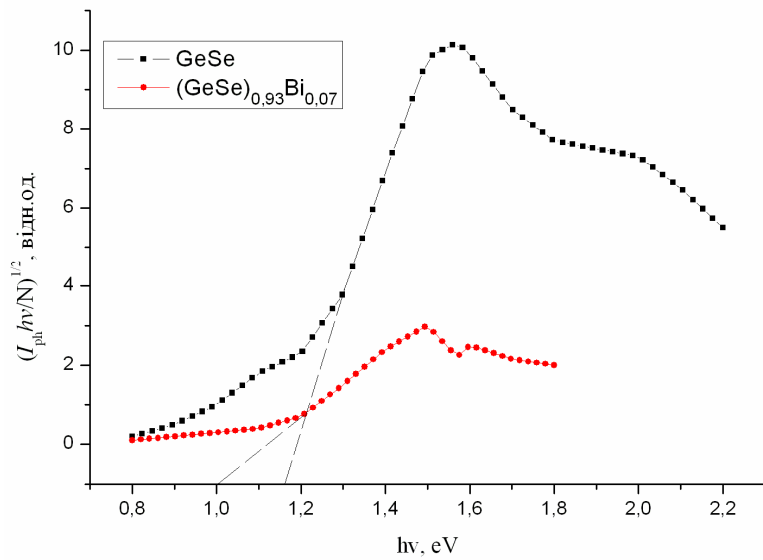


Рис. 5. Спектральні залежності фотоструму у координатах $(I_{\phi}hv/N)^{1/2}=f(hv)$ для аморфних плівок $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$

експоненціального наростання фотопровідності при збільшенні температури фотострум пропорційний кореню квадратному від інтенсивності освітлення, тобто реалізується бімолекулярний режим рекомбінації. При $T = 345 \text{ K}$ фотопровідність близька до лінійної залежності від інтенсивності світла, що відповідає мономолекулярному режиму рекомбінації.

Червоні межі фотогенерації аморфних плівок $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$ майже співпадають з положенням країв оптичного поглинання цих зразків [9] й знаходяться в межах 0,8 - 0,9 еВ. Уведення Ві сприяє зменшенню фотопровідності, причому зразки із вмістом Ві більше 11 ат.часток у межах чутливості приладів не проявили фотовідгуку. Добавки вісмуту в кількості 7 ат. % до GeSe зменшують приблизно на порядок фоточутливість плівок. Ширина енергетичної щілини E_g , визначена екстраполяцією лінійних ділянок

$(I_{\phi}hv)^{1/2}$ на енергетичну вісь (рис. 5) є дещо меншою від значень оптичної щілини E_0 (табл. 1 і 2).

Таблиця 2

Значення енергії активації фотопровідності DE_{ϕ} та ширини енергетичної щілини E_g аморфних плівок GeSe-Bi

Хімічний склад плівок	$DE_{\phi 1}$, eB	$DE_{\phi 2}$, eB	$DE_{\phi 3}$, eB	$E_{g,}$, eB
	$T > 290\text{K}$	$T = 230\text{-}290\text{K}$	$T < 230\text{K}$	
GeSe	-0,08	0,32	0,17	1,18
$\text{GeSe}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}$	-	0,20	0,14	1,13
$\text{GeSe}_{0.93}\text{Bi}_{0.07}$	-	0,13	0,10	1,05

III. Обговорення

Результати оптичних та електрофізичних вимірювань на плівках GeSe дають підстави стверджувати, що дані зразки є власними напівпровідниками з характерним закріпленням рівня Фермі посередині енергетичної щілини, що властиво для халькогенідів бінарного складу [12, 13]. Уведення Ві приводить до змін у механізмах провідності конденсатів GeSe та інверсії типу провідності. Інші елементи групи вісмуту, крім Pb, згідно наукових публікацій [13, 14] навіть при великих концентраціях у халькогенідах не приводять до зміни типу провідності. Електропровідність та енергія її термічної активації для аморфних плівок $(\text{GeS})_{1-x}\text{Bi}_x$ залежать від концентрації Ві нелінійно (табл. 1). Для малих концентрацій вісмуту DE_σ зменшується слабо, а для концентрацій домішки більше 11 ат.% - різко. Це може свідчити про деяку порогову концентрацію Ві, при якій відбувається зміна властивостей матеріалу.

Зміни E_0 при додаванні Ві можна пояснити зростанням структурної неупорядкованості в аморфному напівпровіднику, що приводить до збільшення густини локалізованих станів у "хвостах" зон [12], зменшуючи ширину щілини. Дослідниками обраний параметр Γ , який характеризує крутизну експоненціальної ділянки краю поглинання $\alpha = \alpha_0 \exp(\Gamma h\nu)$, і є мірою розпорядкованості неупорядкованих напівпровідників. Модифікування вісмутом аморфних плівок GeSe призводить до спектрального розширення урбахівського краю поглинання, що може свідчити про збільшення розупорядкованості плівок.

Дослідження стекел $(\text{GeS}_2)_x(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{1-x}$ ($0,4 < x < 0,9$) [15] вказують на наявність двох експоненціальних ділянок на краю поглинання. Автори пояснюють це формуванням в стеклах структурних одиниць двох відмінних типів, коли трьохелементна система базується на атомах різної валентності і пропонують комплексну модель будови енергетичної щілини. Отримані нами результати вивчення фотопровідності добре узгоджуються з результатами [16]. Проте, у [17] вказується на збільшення фотопровідності стекел $\text{Ge}_{22}\text{Se}_{78-x}\text{Bi}_x$ при вмісті Ві до 11 ат.%, але при більших концентраціях Ві фотопровідність також зменшується. Зменшення фоточутливості аморфних конденсатів GeSe при додаванні Ві зумовлено появою додаткових центрів рекомбінації усередині енергетичної щілини. Можна припустити, що в досліджених аморфних плівках є різні за природою центри рекомбінації з великою асиметрією перерізів захоплення основних рівноважних носіїв. Якщо температура або інтенсивність оптичного збудження змінюються, то відбувається перелокалізація нерівноважних носіїв заряду [11, 17] і змінюється частка рекомбінаційного потоку через заряджені дефектні центри, які залежно від положення рівня Фермі виконують функцію або центрів прилипання, або центрів рекомбінації. Це може призводити до зменшення тривалості життя

фотоносіїв.

У плівкових аморфних конденсатах монохалькогенідів германію поряд з локальною атомною структурою, що підлягає статистиці розподілу ковалентних зв'язків у моделі хімічно-впорядкованої сітки зв'язків [18], допускаються певні відхилення від цієї закономірності, які охоплюють утворення різного роду структурних дефектів – заряджених діамагнітних центрів та неправильних гомополярних зв'язків [12]. В аморфних плівках GeSe заряджені центри можуть утворюватися на надта недокоординованих атомах структурного каркасу (в позначеннях [19] - T_3^- , C_3^+ , C_1^- - центри), які розташовані по обидві сторони від рівня Фермі. При введенні Ві в некристалічні конденсати на основі GeSe можливими є зміна концентрації T_3^- , C_3^+ , C_1^- - центрів та утворення нових заряджених дефектних центрів на атомах Ві. При невеликих домішках Ві ($x < 3$ ат. часток) найбільш ймовірною є вбудова атомів Ві в електронейтральному стані у порожнечі вихідної структури. При більших концентраціях модифікатора відбувається трансформація аморфного каркасу GeSe за рахунок атомів Ві.

Дослідження фотопровідності дають цінну інформацію про дефектні стани як центри рекомбінації. На підставі моделей, запропонованих [20 - 22] можна зробити висновок щодо енергетичного розташування локалізованих станів в щілині рухливостей. У передбаченні, що рекомбінація відбувається між носіями, які захоплені на один із рівнів локалізованих станів і вільними носіями в зонах, відповідно до моделей [21, 22] можна приблизно оцінити енергетичне розміщення локалізованих станів в щілині рухливостей (рис. 6), знаючи енергії активації темної та фотопровідності. Зокрема, від краю валентної зони енергетичне розміщення центрів рекомбінації вище рівня Фермі (E_I) задається рівністю [22]:

$$E_I = \Delta E_s + |\Delta E_{\phi 1}|,$$

де $\Delta E_{\phi 1}$ - енергія активації фотопровідності в області $T > 290$ К. А енергетичне розміщення центрів рекомбінації нижче рівня Фермі (E_2 , E_3) визначається за співвідношеннями [22]:

$$E_2 = 2 \Delta E_{\phi 2} \quad \text{і} \quad E_3 = 2 \Delta E_{\phi 3},$$

де $\Delta E_{\phi 2}$ і $\Delta E_{\phi 3}$ - енергії активації фотопровідності на ділянках експоненціального наростання фотопровідності при $T = 230 - 290$ К та $T < 230$ К відповідно.

При великих концентраціях модифікатора можливий більш складний розподіл локалізованих станів, зумовлений присутністю інших відмінних структурних фрагментів [15]. На підтвердження висловлених припущень вказують також результати авторів [11, 23], де запропоновано мікрогетерогенну модель легування халькогенідних аморфних напівпровідників. Дана модель базується на тому, що появу електрично активного домішкового центра пояснюють виникненням за рахунок модифікації жорстких областей, у яких для домішкового атома не

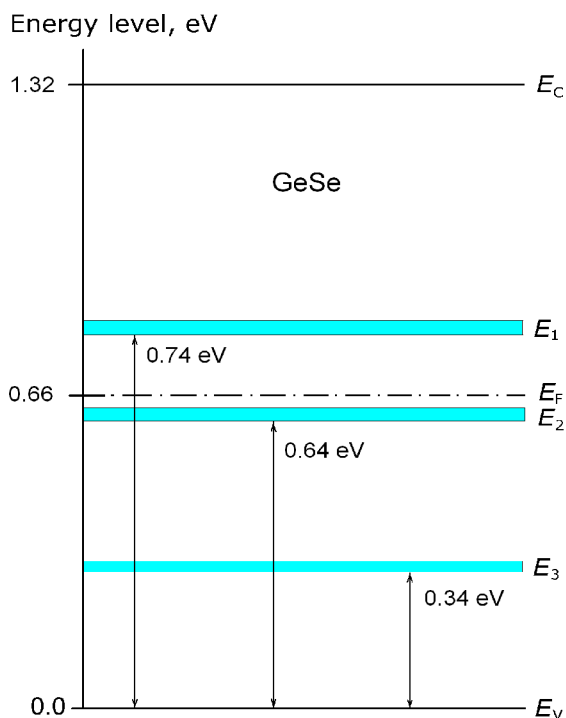


Рис. 6. Діаграма розміщення енергетичних рівнів у щілині рухливості для аморфних плівок GeSe.

виконується правило 8-N [11], і як наслідок – реалізується інша структурна будова. Якщо протяжність жорсткої мікрообласті, в якій структурна перебудова поблизу атома домішки стає неможливою, достатня, то домішка поводитиметься як і у відповідному кристалі. В такому випадку донорний або акцепторний характер домішкового центра визначається атомною структурою саме мікрообласті, а не аморфної матриці.

Унаслідок неконгруентного випаровування відповідно до моделі гетерогенної будови конденсатів, значний внесок у значення E_0 дають утворені при конденсації плівок усі можливі структурно-відмінні угруповання атомів. Наявність гетерогенної структури зразків може визначати характер змін α і E_0 [24]. Якщо дефекти розглядати як структурні флуктуації, то не обов'язково ототожнювати дефекти в неупорядкованих системах із зарядженими центрами, розірваними зв'язками та іншими кардинальними перебудовами електронної підсистеми. Просторова флуктуація структурних параметрів породжує флуктуацію різноманітних властивостей фрагментів. Можна вважати, що матрицю зразків формують структурні фрагменти – кластери, з різною просторовою флуктуацією структурних параметрів. На основі мікроскопічної картини поведінки атомів Ві в аморфних конденсатах халькогенідів Ge [11, 25] зміни у темновій та фотопровідності, оптико-спектральних властивостях конденсатів при введенні Ві приписують появі в основній аморфній матриці кластерів Bi_2Se_3 . Відповідно до [25] залежність ширини оптичної щілини від відносного об'єму двох різноструктурних

складників системи можна описати:

$$E_0 = y E_{0a} + (1-y) E_{0b} - y(1-y),$$

де E_{0a} і E_{0b} – ширина оптичної щілини компонент А і В відповідно, b – стала, яка описує відхилення від ідеальності твердих розчинів. Враховуючи, що ширина забороненої зони $\kappa\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ становить 0,35 eV [26], то в рамках даної моделі очевидним є звуження ширини оптичної щілини конденсатів GeSe при додаванні Ві.

Отже, введення Ві створює умови для появи мікро- та нанокластерів різних структурних типів завдяки відмінній валентності елементів, що входять у сполуку. У нашому випадку трьохелементна аморфна речовина складається, як мінімум, з двох структурних типів, які суттєво відрізняються ближнім порядком. При великих концентраціях модифікатора можлива більш складна будова плівок із включеннями інших структурних фрагментів. Збільшення електропровідності та різке зменшення енергії активації провідності при вмістах Ві порядку 15 ат.% можна пояснити неоднорідною будовою цих зразків, в яких реалізується перколяційний механізм перенесення заряду. Згідно цієї моделі збільшення провідності в склоподібних халькогенідах, легованих металами пов'язується з перекриттям областей просторового заряду на межі матриця-мікрористалічна область. На користь цієї моделі говорить те, що при зменшенні вмісту Ві порядок змін питомої електропровідності та енергії активації також зменшується, тобто зростає середня відстань між кристалічними включеннями. Модель добре пояснює інверсію типу провідності, оскільки на відміну від GeSe з p -типом провідності, Bi_2Se_3 є напівпровідником n -типу.

Зміна типу провідності плівок $(\text{GeS})_{1-x}\text{Bi}_x$ з p - на n -тип у концентраційному інтервалі $0,11 < x < 0,15$ добре пояснюється у рамках моделі гетерогенної будови конденсатів [23]. У моделі заряджених дефектних центрів [12] інверсія типу провідності могла б пояснюватися таким зміщенням рівня Фермі до дна зони провідності, що локалізовані стани на рівні Фермі перекриваються із станами на краю зони провідності. Але за відсутності експериментальних даних фотопровідності для зразків з вмістом Ві більше 11 ат.% неможливо це підтвердити.

Вказані моделі не завжди однозначно пояснюють зміну типу провідності. Відповідно до [27] при додаванні 3 ат.% Ві до селенової матриці відбувається інверсія типу провідності з p - на n -тип, що важко пояснюється моделлю гетерогенної будови конденсатів. Водночас, добавки Sb, який є елементом підгрупи Ві, до матриць GeS не змінюють типу провідності. Це ставить під сумнів універсальність моделі заряджених дефектних центрів [13, 14].

Висновки

Модифікування вісмутом спричинює звуження ширини оптичної щілини аморфних плівок $(\text{GeSe})_{1-x}\text{Bi}_x$ ($x \leq 0,15$) та зменшення крутизни експоненціальної ділянки краю поглинання, що

свідчить про збільшення структурної непорядкованості зразків. Показник заломлення із збільшенням концентрації Bi зростає. Встановлено, що збільшення концентрації Bi в аморфних конденсатах GeSe зменшує їх фотопровідність та спектральну область fotocутливості. Залежності фотопровідності від інтенсивності освітлення вказують, що бімолекулярна рекомбінація є домінуючою у цих матеріалах, але для плівок GeSe при температурах вище 290 K спостерігається

мономолекулярна рекомбінація. При модифікуванні вісмутом змінюється енергетичне розташування заряджених дефектних центрів у щілині рухливості. Зміни фізичних властивостей пояснюються на основі моделі заряджених дефектних центрів та моделі негомогенної будови конденсатів.

Романюк Р.Р. - кандидат фізико-математичних наук, завідувач відділу прогнозування науково-освітнього та інноваційного розвитку регіону.

- [1] J. Teteris, M. Reinfelde, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 5(5), 1355 (2003).
- [2] D.I. Bleckan, *Kristallicheskie i stekloobraznye hal'kogenidy Si, Ge, Sn i splavy na ih osnove* (Zakarpattja, Uzhgorod, 2004).
- [3] R. Golovchak, O. Shpotyuk, S. Koziukhin, A. Kovalskiy, A.C. Miller, H. Jain, *Journal of Applied Physics* 105, 103704 (20090).
- [4] I.S. Dutsyak, A.Z. Pavlyshyn, I.I. Margolych, R.R. Romanyuk, *Radiation Effects and Defects in Solids* 139, 253 (1996).
- [5] R.R. Romanyuk, I.S. Dutsyak, A.G. Mikolaichuk, *Inorganic Materials* 43(6), 584 (2007).
- [6] P. Nagels, L. Tichy, A. Triska, H. Ticha, *J. Non-Cryst. Sol.* 77-78(2), 1265 (1985).
- [7] L. Tichy, H. Ticha, A. Triska, P. Nagels, *Sol. St. Com.* 53(4), 399 (1985).
- [8] R. R. Romanyuk, *Inorganic Materials* 49(7), 647 (2013).
- [9] R.R. Romanjuk, O.G. Mikolajchuk, *Physics and chemistry of solid state* 11(1), 134 (2010).
- [10] S.M. Ryvkin, *Fotoelektricheskie javlenija v poluprovodnikah* (FIZMATGIZ, Moskva, 1963).
- [11] I. S. Ducjak, S. V. Makarenko, O. G. Mikolajchuk, *Domishki ta defekti v amorfnomu teluridi germaniju* (Svit, L'viv, 1997).
- [12] N. Mott, Je. Djevis, *Jelektronnye processy v nekristallicheskih veshhestvah* (Mir, Moskva, 1982).
- [13] C. Vautier, *Sol. State Phenomena* 71, 249 (2000).
- [14] A. Vidourek, L. Tichý, M. Vlcek, *Materials Letters* 22(1-2), 59 (1995).
- [15] D. I. Bletskan, V. N. Kabatsiy, V. V. Frolova, *Chalcogenide Letters* 4(10), 119 (2007).
- [16] P. Kounavis, E. Mytilineou, *J. Non-Cryst. Sol.* 144(1), 103 (1989).
- [17] R. Mathur, A. Kumar, *Sol. St. Com.* 12, 785 (1997).
- [18] T.S. Fowler, S.R. Elliot, *J. Non-Cryst. Sol.* 53, 43 (1982).
- [19] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.* 37(22), 1504 (1976).
- [20] C. Main, A.E. Owen, *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors* (Academic Press, London, 1973).
- [21] J. G. Simmons, G. W. Taylor, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 7, 3051 (1974).
- [22] R.K. Pal, D. Kumar, Krishna Ji, S.Yadav, R. K. Shukla, A. Kumar, *Chalcogenide Letters*, 6(4), 181 (2009).
- [23] T.F. Mazec, K.D. Cjendin, *Fizika i tehnika poluprovodnikov* 24(11), 1953 (1990).
- [24] [Z.G. Ivanova, V.S. Vassilev, *J. of Non-Cryst. Solids* 192-193, 439 (1995).
- [25] K. Shimakawa, *J. Non-Cryst. Solids* 43(2), 229 (1981).
- [26] N. H. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Poreckaja i dr., *Poluprovodnikovye soedinenija, ih poluchenie i svojstva* (Nauka, Moskva, 1967).
- [27] N. Tohge, T. Minami, Y. Yamamoto, M. Tanaka, *J. Appl. Phys.* 51(2), 1048 (1980).

R.R. Romanyuk^{1,2}

Peculiarities of the Energy Gap of Amorphous GeSe Films with Impurities of Bi

¹Western Scientific Centre, 4, Mateyko Str., Lviv, 79007, Ukraine, e-mail: rrr_roman@rambler.ru

²Ivan Franko L'viv National University, 8, Kyryl and Mephodiy Str., Lviv, 79005, Ukraine

The influence of Bi additions on the photoelectrical and optical properties of amorphous (GeSe)_{1-x}Bi_x films (0 ≤ x ≤ 0.15) has been investigated. Bi impurities lead to changes of the electron-defect subsystem of condensates. The energy location of localized states in energy gap of amorphous (GeSe)_{1-x}Bi_x films was calculated. The main topological reactions of defects centres formation were proposed as well as the model of transformation of energy gap under adding Bi. Changes of the physical properties are explained in the framework of the heterogeneous structure of the condensates and defect states in the mobility gap.

Keywords: GeSe, Bi, amorphous films, localized states.