

І.М. Войнарович¹, С.М. Гасинець¹, В.В. Гальян², С.І. Павлей¹, В.В. Лопушанський¹,
В.В. Рубіш¹, О.О. Гомоннай³

Дослідження електрофізичних властивостей стекол (As₂S₃)_{1-x}(Bi₂S₃)_x

¹Інститут електронної фізики НАНУ, м. Ужгород, Україна, voynar@ukr.net.

²Кафедра експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет
імені Лесі Українки, Луцьк, Україна

³Ужгородський національний університет, Ужгород, Україна

В даній роботі представлені результати електрофізичних досліджень на постійному струмі синтезованих та термічно відпалених склоподібних композитів (As₂S₃)_{1-x}(Bi₂S₃)_x (0,08 ≤ x ≤ 0,14). Рентгенівська дифракція показує, що отримані стекла (As₂S₃)_{1-x}(Bi₂S₃)_x були аморфними, і після термічного відпалу цих зразків відбувається зародження та ріст кристалітів Bi₂S₃ в аморфній матриці. Збільшення концентрації кристалічних включень сульфиду вісмуту приводить до збільшення питомої провідності 10-10³ См/м та зменшення енергії активації електропровідності з 1,2 еВ для As₂S₃ до 0,95 еВ для (As₂S₃)_{1-x}(Bi₂S₃)_x з x = 0,14. Перекристалізація сплавів, що містять вісмут, веде до різкого збільшення питомої провідності та зменшення енергії активації, що можна пояснити в рамках моделі мікронеоднорідної провідності або на основі перколяційного механізму.

Ключові слова: халькогенідні склоподібні напівпровідники, провідність на постійному струмі, Bi₂S₃.

Подано до редакції 07.04.2025; прийнято до друку 27.08.2025.

Вступ

Халькогенідні стекла є дуже цікавими об'єктами досліджень, оскільки ці матеріали демонструють прозорість у ближньому та середньому інфрачервоному діапазонах, високий лінійний та нелінійний показник заломлення, оптичну пам'ять та фотоіндуковані оптичні зміни, такі як фотопотемнення або фотопросвітлення [1-6]. Легування та впровадження металів в аморфний As₂S₃ представляють особливий інтерес [7-10], що дає можливість точного налаштування їх властивостей у широкому діапазоні. З точки зору практичного застосування, зокрема, для дотримання екологічних вимог, халькогеніди, що містять Ві, завдяки своїм властивим характеристикам, є перспективними як елементи пристроїв з контрольованими змінами оптичних та електричних параметрів, зокрема в пристроях пам'яті [9]. Як правило, нелеговані

халькогенідні стекла демонструють низькі значення електропровідності, що означає серйозне обмеження для їх технологічного застосування та електричних вимірювань. Додавання металів до цих аморфних матеріалів, навіть при дуже низьких концентраціях, призводить до значного збільшення їх електропровідності та навіть до зміни типу провідності [11, 12]. Крім того, використання різних методів, таких як лазерна абляція, дифузійно-лімітований ріст у метал-халькогенідних композитах, може призвести до утворення нанокристалів метал-халькогенід, вбудованих у матрицю халькогенідного скла, які є перспективними матеріалами в оптиці, електроніці, оптоелектроніці та матеріалознавстві завдяки унікальним властивостям [13,14].

Як повідомлялося, термостимульовані перетворення Ві-вмісних стекол виявляють наявність двох супутніх підпроцесів кристалізації: при високих швидкостях нагрівання переважно відбувається

зародження кристалітів Bi_2S_3 , тоді як при більш повільному режимі нагрівання додатково утворюються кристаліти As_4S_4 та As_4S_3 [15]. Опромінюючи склоподібні зразки $(\text{As}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{S}_3$ з високим вмістом Bi ($x \geq 0.14$) потужним лазерним випромінюванням ($\lambda = 532$ нм, 40 кВт/см²), на поверхні зразків відбуваються фотохімічні реакції з утворенням структурних одиниць, що містять арсенат-іони AsO_4^{3-} та сульфат-іони SO_4^{2-} [16]. Зокрема, аморфні халькогеніди з вкрапленими наночастинками є перспективними для термоелектричних застосувань у помірному діапазоні температур (~ 500 К) [17] та можуть приводити до випромінювання в ближньому інфрачервоному діапазоні [18]. Метою нашої роботи є з'ясування особливостей поведінки постійної провідності в ході температурно-індукованих перетворень об'ємних стеклов $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x$.

I. Експериментальна частина

Скло $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x$ ($0.08 \leq x \leq 0.14$) було виготовлено з попередньо синтезованого скла As_2S_3 та голкоподібних кристалів Bi_2S_3 , які були завантажені в потрібних кількостях у вакуумовані до 10^{-2} Па кварцові ампули, нагріті до 1020 К зі швидкістю 50 К/год, з витримкою протягом 3 годин та охолодженням зі швидкістю 30 К/год до 870 К і подальшим гартуванням на повітрі.

As_2S_3 та Bi_2S_3 були синтезовані зі стехіометричних кількостей елементарних компонентів (чистота 99.999%) в кварцових ампулах, що обертаються, вакуумованих до 10^{-2} Па, нагрітих до 920 К для As_2S_3 та 1100 К для Bi_2S_3 .

Для дослідження можливості утворення нанокристалів Bi_2S_3 у склі було проведено температурний відпал зразків (220 – 280°C) різної тривалості (1 – 5 годин).

Рентгенівські дифрактограми зразків вимірювалися на дифрактометрі ДРОН 3 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Вимірювання спектрів оптичного поглинання в діапазоні 0.6 – 1.2 мкм проводилися за допомогою спектрофотометра Cary 50 UV-Vis (Varian) з імпульсною Хе лампою та подвійними кремнієвими діодними детекторами. Фур'є-спектрометр IRAffinity-1S (Shimadzu) використовувався для дослідження спектрів пропускання в діапазоні 2 – 22 мкм (450 – 5000 см⁻¹). Зразки були виготовлені у вигляді плоскопаралельних пластин товщиною 0.59 мм.

Для вимірювання електропровідності на постійному струмі на зразок з обох боків наносилися два золоті контакти вакуумним осадженням та вимірювався за допомогою спеціального вакуумного кріостата в діапазоні температур (293 – 440 К). Для вимірювання постійного електричного струму I_{dc} використовувався електрометр (модель В7-30), підключений до простого електричного кола. Провідність постійного струму σ_{dc} визначається за формулою:

$$\sigma_{dc} = dI_{dc}/U_{dc}S \quad (1)$$

де I_{dc} – виміряний струм, U_{dc} – прикладена напруга, d – товщина зразка з площею контактів S .

II. Результати та обговорення

Нанокристали сульфиду вісмуту були сформовані шляхом перекристалізації швидко загартованих композитних стеклов $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x$ за різних температурно-часових режимів відпалу (220 – 280°C , впродовж 1 – 5 годин). Дифрактограми відпалених стеклов добре узгоджуються з дифракційними даними чистого полікристалічного Bi_2S_3 з просторовою групою Pbnm (крива 6, рис. 1) [19]. Отримані стекла були аморфними згідно з даними рентгенівської дифракції (крива 1, рис. 1). Зауважимо, що мінімальний спостережуваний ефект утворення кристалічних включень Bi_2S_3 в аморфній матриці підтверджується рентгенівськими вимірюваннями, і для зразків $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.92}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.08}$ з'явилися після відпалу при 220°C впродовж 1 години (крива 2, рис. 1). Відпал композитів з $x = 0.10, 0.12$ та 0.14 при 220 – 280°C впродовж 1 години в нормальній атмосфері також привів до утворення кристалів Bi_2S_3 в аморфній матриці (рис. 1).

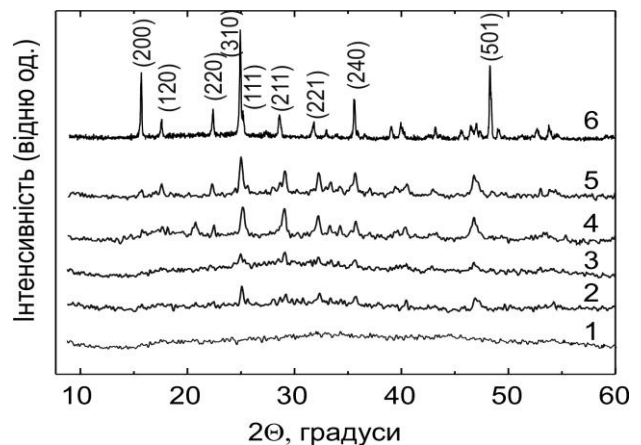


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми мікрокристалічного Bi_2S_3 (6) та композитів: $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.86}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.14}$, невідпаленого (1) та відпаленого при температурі 250°C впродовж 1 години (5); $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.92}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.08}$ відпаленого при 220°C впродовж 1 години (2), $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.1}$, відпаленого при 220°C впродовж 1 години (3) $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.88}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_{0.12}$ відпаленого при 280°C впродовж 1 години (4).

На рисунку 2 (а)–(б) показано спектри пропускання видимої та інфрачервоної областей скла As_2S_3 та композитів $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x$ (з товщиною зразків 0.59 мм) в області довжин хвиль 0.6 – 1.1 мкм та 3 – 22 мкм, відповідно. Збільшення концентрації сульфиду вісмуту в халькогенідному склі веде до зменшення оптичної ширини забороненої зони для склоподібних композитів $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x$ і, отже, до зміщення краю оптичного пропускання в область більш довгих хвиль (крива 2–5, рис. 2а), що збігається з літературними даними [10, 20, 21]. Невідпалені стекла $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_x$ (крива 2'–5', рис. 2а), не демонструють суттєво відмінного від скла As_2S_3

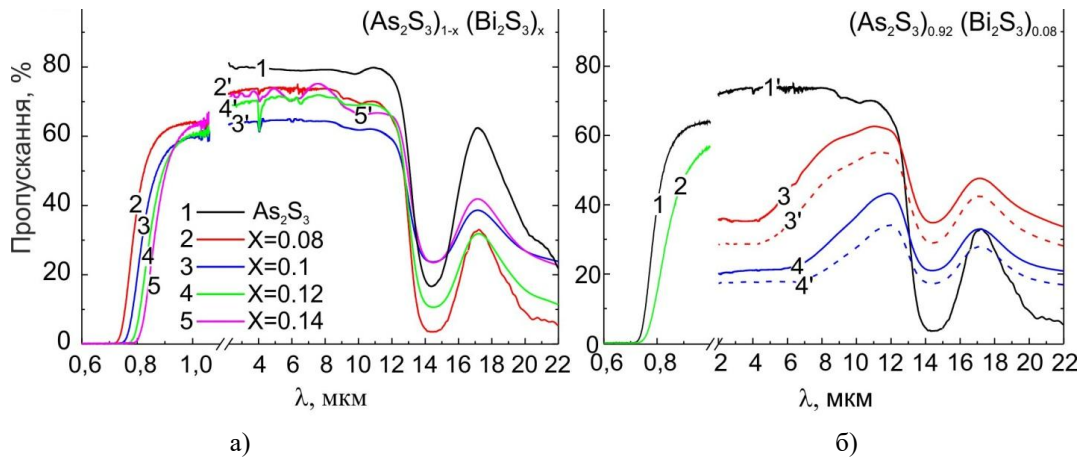


Рис. 2. Спектри пропускання у видимій та інфрачервоній областях для стекол $(As_2S_3)_{1-x}(Bi_2S_3)_x$: а) невідпалені зразки товщиною 0.59 мм. б) спектри пропускання у видимій та інфрачервоній області стекол $(As_2S_3)_{0.92}(Bi_2S_3)_{0.08}$: невідпалені (1, 1'); відпалені при температурі 220 °С впродовж 1 години (2); відпалені при 250 °С впродовж 1 години (3), впродовж 5 годин (3'), відпалені при 280 °С впродовж 1 години (4), впродовж 5 годин (4').

спектру пропускання в інфрачервоній області (крива 1, рис. 2а). Відпал композитів призвів до зменшення інфрачервоного пропускання до 6–10 мкм залежно від часово-температурних режимів відпалу. Таке зниження, найімовірніше, можна пояснити розсіянням світла на кристалічній фазі сульфиду вісмуту.

Залежність електропровідності постійного струму стекол $(As_2S_3)_{1-x}(Bi_2S_3)_x$ від температури (рис. 2-5) була визначена за допомогою співвідношення типу Арреніуса

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_\sigma}{kT}\right) \quad (2)$$

де σ_0 – передекспоненціальний коефіцієнт, залежний від рухливості носіїв заряду та густини станів, ΔE_σ – енергія активації провідності на постійному струмі, T – абсолютна температура, а k – стала Больцмана.

Згідно з моделлю Мотта-Девіса, яка розглядає стрибкову провідність у халькогенідних стеклах [22], локалізовані енергетичні стани існують не тільки поблизу валентної зони та зони провідності, але й деякі енергетичні рівні зосереджені поблизу середини забороненої зони. Локалізовані стани в халькогенідних стеклах виникають через дефекти сітки скла, такі як дефектні альтернативні пари, обірвані зв'язки. Ці стани закріплюють рівень Фермі в центрі щілини рухливості. У цьому випадку електропровідність визначають як хвости енергетичних зон, так і енергетичні стани поблизу рівня Фермі за допомогою фоновно-обумовленого тунельного перестрибування носіїв.

Згідно з рівнянням (2), графіки залежності σ_{dc} від оберненої температури, показані на рис. 3–5 добре апроксимуються лінійною залежністю, з яких можна розрахувати енергію активації провідності. З цього рисунка очевидно, що $\ln(\sigma_{dc})$ лінійно зростає з температурою у всьому температурному діапазоні, тоді як нахил кожної прямої лінії визначає єдине значення енергії активації. Із збільшенням вмісту сульфиду вісмуту у склі електропровідність збільшується, а енергія активації зменшується (рис. 3).

Зменшення енергії активації електропровідності корелює зі зменшенням ширини забороненої зони, що проявляється через зміщення краю оптичного пропускання в інфрачервону область (рис. 2а). Згідно з літературними даними, введення Ві в аморфну матрицю халькогеніду приводить до появи заряджених дефектів $-Bi_3^+$ та Bi_4^+ [23, 24], де нижній та верхній індекси означають координаційне число та зарядовий стан, відповідно. При низькій концентрації вісмуту будуть утворюватися пари координаційних дефектів $Bi_4^+ - As_1^-$ та $As_4^+ - S_1^-$ [25]. Наявність таких дефектів призводить до утворення локалізованих станів у хвостах зон і, таким чином, до зменшення ширини забороненої зони.

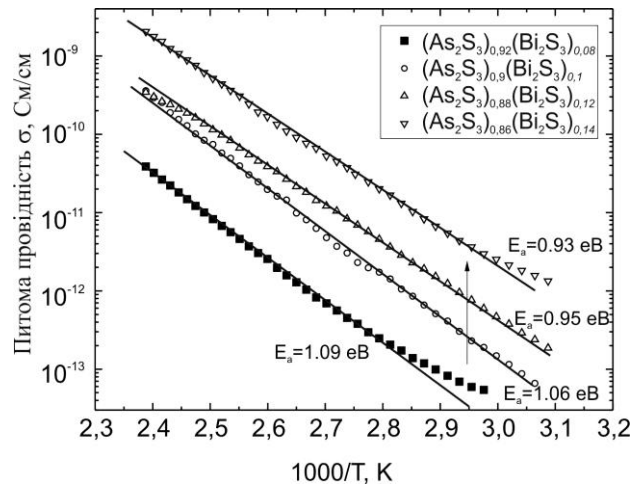


Рис. 3. Електропровідність невідпалених стекол системи $(As_2S_3)_{1-x}(Bi_2S_3)_x$.

Графіки залежності σ_{dc} від оберненої температури для відпалених стекол показано на рис. 4. Як видно з цих графіків, відпал стекол $(As_2S_3)_{1-x}(Bi_2S_3)_x$ з $x = 0.08$; 0.1 та 0.12 протягом однієї та трьох годин призводить до зниження провідності, також швидкого збільшення провідності після п'ятигодинного відпалу для $x = 0.1$ та 0.12. Залежність розрахованої енергії активації електропровідності від вмісту сульфиду вісмуту

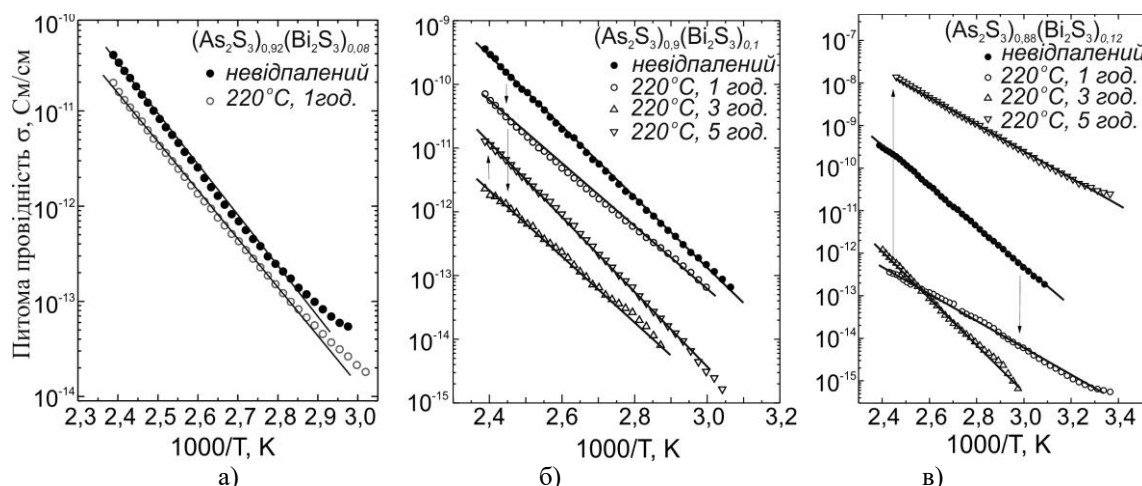


Рис. 4. Електропровідність відпалених композитів системи $(As_2S_3)_{1-x}(Bi_2S_3)_x$: а – $(As_2S_3)_{0.92}(Bi_2S_3)_{0.08}$; б – $(As_2S_3)_{0.9}(Bi_2S_3)_{0.1}$; в – $(As_2S_3)_{0.88}(Bi_2S_3)_{0.12}$.

показано на рис. 5. Відпал стекл $(As_2S_3)_{1-x}(Bi_2S_3)_x$ з $x = 0.08$; 0.1 протягом трьох та однієї години, відповідно, дещо знижує енергію активації, оскільки викликає червоне зміщення краю пропускання (див. криву 2, рис. 26). У цьому випадку процес відпалу призводить до локального структурного впорядкування шляхом перетворення гомополярних зв'язків Bi–Bi та S–S на гетерополярні зв'язки Bi–S, що призводить до створення нових глибоких енергетичних станів у хвостах енергетичних зон.

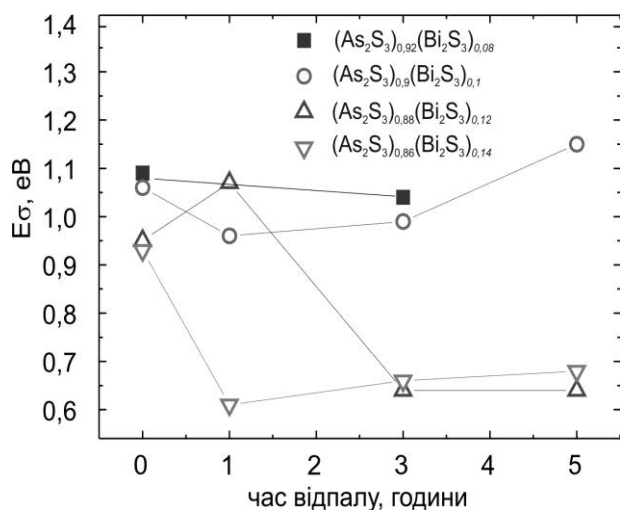


Рис. 5. Залежність енергії активації електропровідності E_σ від часу відпалу при температурі $220^\circ C$ для стекл системи $(As_2S_3)_{1-x}(Bi_2S_3)_x$.

Подальший відпал призводить до збільшення енергії активації електропровідності з одночасним зменшенням провідності. Така поведінка ілюструє процес росту нанокристалів, коли атоми Bi збираються в кристалічній фазі сульфіді вісмуту, і провідність все більше відбувається через базову матрицю. Для $x=0.12$ та 0.14 після трьох та однієї години відпалу при $220^\circ C$, відповідно (рис. 4,5) відбувається різке збільшення питомої провідності та зменшення енергії активації електропровідності до 0.65 eV (рис. 5), що можна пояснити в рамках моделі мікронеоднорідної провідності або механізму

перколяції [26,27 та посилання в них]. Коли сполучаються два напівпровідникові матеріали з різними типами легування (р-тип As_2S_3 та н-тип Bi_2S_3), то на межі розділу дифузії носіїв заряду утворюється область просторового заряду (також відома як ділянка збіднення), подібно, як у нашому випадку, Bi_2S_3 з його високою концентрацією носіїв заряду $n \sim 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [28] і As_2S_3 з $n \sim 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [22]. Якщо ці області сполучення розташовані достатньо близько, вони можуть перекриватися, що призводить до зміни розподілу електричного поля і загальної провідності композиту. Енергія активації електропровідності в 0.65 eV не суперечить цьому механізму, оскільки вона якраз і дорівнює половині енергії забороненої зони $E_g = 1.3$ eV для Bi_2S_3 [28].

Висновки

У цій статті представлені результати дослідження провідності постійного струму щойно приготовлених (невідпалених) та термічно відпалених стекл $(As_2S_3)_{1-x}(Bi_2S_3)_x$ ($x=0.08, 0.1, 0.12, 0.14$). Аморфну структуру невідпалених стекл було підтверджено за допомогою рентгенівської дифракції. Рентгенівські дифракційні вимірювання показують, що після відпалу зразків $(As_2S_3)_{1-x}(Bi_2S_3)_x$ при $220\text{--}280^\circ C$ протягом 1–5 годин відбувається зародження та ріст кристалітів Bi_2S_3 . Спектри оптичного пропускання склоподібних зразків з різним вмістом сульфіді вісмуту були досліджені у видимому та інфрачервоному спектральних діапазонах. Збільшення кількості сульфіді вісмуту в склах вело до зміщення краю поглинання у бік довгохвильового діапазону, тоді як вимірювання в ІЧ-області не показують суттєво відмінного спектру ІЧ-пропускання Bi-вмісних сполук від скла As_2S_3 .

Вимірювання провідності невідпалених стекл системи $(As_2S_3)_{1-x}(Bi_2S_3)_x$ у режимі постійного струму показало, що введення Bi_2S_3 ($0.08 \leq x \leq 0.14$) у матрицю халькогенідного скла має наслідком збільшення питомої електропровідності та зменшення її енергії активації. Розраховано залежність енергії активації електропровідності залежно від часово-

температурного режиму відпалу. Виявлені відхилення експериментально отриманих залежностей енергії активації пояснюються особливостями процесу росту нанокристалів. На початковому етапі зародження та росту кристалічної фази Bi_2S_3 питома електропровідність та її енергія активації зменшуються. Подальший ріст кристалічної фази зменшує концентрацію атомів Bi у матриці, що веде до збільшення енергії активації при одночасному зменшенні провідності, і, нарешті, до різкого збільшення питомої провідності та зменшення енергії активації до 0,65 еВ свідчить про існуючий поріг згідно механізму перколяції.

Войнарович І.М. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник відділу матеріалів функціональної електроніки;
Гасинець С.М. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник відділу матеріалів функціональної електроніки;
Галян В.В. – доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач відділу експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій;
Павлей С.І. – аспірант відділу матеріалів функціональної електроніки;
Лопушанський В.В. – кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник відділу матеріалів функціональної електроніки;
Рубіш В.В. – кандидат фіз.-мат. наук, провідний інженер відділу квантової та плазмової електроніки;
Гомоннай О.О. – доктор фіз.-мат. наук, доцент кафедри оптики УжНУ.

- [1] K. Tanaka, K. Shimakawa, *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials* (Springer, 2021); <https://doi.org/10.1007/978-3-030-69598-9>.
- [2] A. Zakery, S. R. Elliott, *Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review*, J. Non-Cryst. Solids, 330, 1 (2003); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.064>.
- [3] K. Tanaka, A. Saitoh, *Pulsed light effects in amorphous As_2S_3* , J. Mater. Sci.: Mater. in Electron., 33, 22029 (2022); <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08989-x>.
- [4] B. Luther-Davies, *Integrated optics: flexible chalcogenide photonics* Nature Photonics, 8, 591 (2014); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.169>.
- [5] L. Li, H. Lin, S. Qiao, Y. Zou, S. Danto, K. Richardson, J. D. Musgraves, N. Lu, J. Hu, *Integrated flexible chalcogenide glass photonic devices*, Nat. Photonics, 8 (8), 643 (2014); <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.138>.
- [6] L. Wang, J. Zeng, L. Zhu, D. Yang, Q. Zhang, P. Zhang, X. Wang, S. Dai, *All-optical switching in long-period fiber grating with highly nonlinear chalcogenide fibers*, Appl. Opt. 57, 10044 (2018); <https://doi.org/10.1364/AO.57.010044>.
- [7] M. Šiljegović, S. R. Lukić-Petrović, D. D. Štrbac, N. Celić, I. R. Videnović, *Dependence of chalcogenide glassy $Bi_x(As_2S_3)_{100-x}$ system optical parameters on the doping content*, Acta Phys. Polon. A., 134 (2), 498 (2018); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.134.498>.
- [8] R. Naik, R. Ganesan, K. S. Sangunni, *Optical properties change with the addition and diffusion of Bi to As_2S_3 in the Bi/ As_2S_3 bilayer thin film*, J. Alloys Comp. 554, 293 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.198>.
- [9] T. O. Ajiboye, D. C. Onwudiwe, *Bismuth sulfide based compounds: properties, synthesis and applications*, Results Chem., 3, 100151 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100151>.
- [10] I. Voynarovych, V. Pinzenik, I. Makauz, M. Shpiyak, S. Kokenyesi, L. Daroczi *Nanocrystallites in Bi–As–S system*, J. Non-Cryst. Solids, 353 (13), 1478 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.073>.
- [11] S. R. Elliott, *Physics of amorphous materials* (Longman, London, 1990).
- [12] M. V. Šiljegović, S. R. Lukić, F. Skuban, D. M. Petrović, M. Slankamenac, *Analysis of conductivity of glasses from the $(As_2S_3)_{100-x}Bi_x$ system in direct and alternating regimes*, JOAM, 11, 2049 (2009);
- [13] B. Karmakar, K. Rademann, A. Stepanov, *Glass Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications* (Elsevier, 2016).
- [14] P. Phogat, Shreya, R. Jha, S. Singh. *Chalcogenide Nanocomposites for Energy Materials*, Engineering and Technology Journal, 9, 4580 (2024); <https://doi.org/10.47191/etj/v9i07.29>.
- [15] V. M. Kryshenik, S. M. Hasynets, A. M. Solomon, V. Y. Loya, V. V. Lopushansky, V. M. Rubish, A. V. Gomonnai, *Temperature-induced phase transformation in $(As_{1-x}Bi_x)_2S_3$ glasses*. Low Temp. Phys., 51 (1), 88 (2025); <https://doi.org/10.1063/10.0034651>.
- [16] Y. Azhniuk, V. Lopushansky, S. Hasynets, V. Kryshenik, A. V. Gomonnai, D. R. T. Zahn, *Photoinduced transformations in $(As_{1-x}Bi_x)_2S_3$ glass observed by Raman spectroscopy*, J. Raman Spectrosc., 55 (5), 637 (2024); <https://doi.org/10.1002/jrs.6658>.
- [17] M. V. Šiljegović, J. Petrović, D. Sekulić, F. Skuban, S. R. Lukić-Petrović, *Impedance response and I–V characteristics of $Bi_6(As_2S_3)_{94}$ and $Bi_7(As_2S_3)_{93}$ at elevated temperature*, J. Mater. Sci.: Mater. in Electron., 31 (17), 14730 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04036-9>.
- [18] Y. Xu, J. Qi, C. Lin, P. Zhang, S. Dai, *Nanocrystal-enhanced near-IR emission in the bismuth-doped chalcogenide glasses*, Chin. Opt. Lett., 11 (4), 041601 (2013); <https://opg.optica.org/col/abstract.cfm?URI=col-11-4-041601>.

- [19] A. Kyono, M. Kimata, *Structural variations induced by difference of the inert pair effect in the stibnite-bismuthinite solid solution series (Sb,Bi)₂S₃*, American Mineralogist, 89, 932 (2004); <https://doi.org/10.2138/am-2004-0702>.
- [20] R. Naik, P. P. Sahoo, C. Sripan, R. Ganesan, *Laser induced Bi diffusion in As₄₀S₆₀ thin films and the optical properties change probed by FTIR and XPS*, Opt. Mater., 62, 211 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.10.004>.
- [21] M. Behera, R. Naik, C. Sripan, R. Ganesan, N. C. Mishra, *Influence of Bi content on linear and nonlinear optical properties of As₄₀Se_{60-x}Bi_x chalcogenide thin films*, Current Applied Physics, 19 (8), 884 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.05.007>.
- [22] E. A. Davis, N. F. Mott, *Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors*, Philos. Mag., 22 903 (1970); <https://doi.org/10.1080/14786437008221061>.
- [23] S. R. Elliott, A. T. Steel, *Mechanism for doping in Bi chalcogenide glasses*, Phys. Rev. Lett. 57 (11), 1316 (1986); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.57.1316>.
- [24] K. L. Bhatia, *Structural changes induced by Bi doping in n-type amorphous (GeSe_{3.5})_{100-x}Bi_x*, J. Non-Cryst. Solids, 54 (1), 173 (1983); [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90091-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90091-1).
- [25] R. Golovchak, O. Shpotyuk, A. Kovalskiy, A. C. Miller, J. Čech, H. Jain, *Coordination defects in bismuth-modified arsenic selenide glasses: High-resolution x-ray photoelectron spectroscopy measurements*, Phys. Rev. B., 77 (17), 172201 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.172201>.
- [26] V. V. Kabanov, K. Zagar, D. Mihailovic, *Electrical conductivity of inhomogeneous two component media in two dimensions*, J. Exp. Theor. Phys., 100, 715 (2005); <https://doi.org/10.1134/1.1926432L>.
- [27] R. Landauer, *Electrical conductivity in inhomogeneous media*, AIP Conf. Proc., 40 (1), 2 (1978); <https://doi.org/10.1063/1.31150>.
- [28] O. Madelung, Semiconductors Data Handbook (Berlin, Springer, 2004).

I.M. Voynarovych¹, S.M. Hasynets¹, V.V. Halyan², S.I. Pavley¹, V.V. Lopushansky¹,
V.V. Rubish¹, O.O. Gomonnai³

Characterization of (As₂S₃)_{1-x}(Bi₂S₃)_x glasses by DC conductivity

¹*Institute of Electron Physics, Nat. Acad. Sci. Ukr., Uzhhorod, Ukraine. voynar@ukr.net*

²*Department of Experimental Physics, Information and Education Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk, Ukraine*

³*Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine,*

We present DC conductivity measurements of newly synthesised and thermally annealed (As₂S₃)_{1-x}(Bi₂S₃)_x (0.08 ≤ x ≤ 0.14) glasses. X-ray diffraction measurements show that as-prepared (As₂S₃)_{1-x}(Bi₂S₃)_x glasses were amorphous and after annealing of the samples nucleation and growth of Bi₂S₃ crystallites in an amorphous matrix occurs. Increasing concentration of bismuth sulfide crystalline inclusions leads to an increase in specific conductivity 10⁻¹⁰ S/m, and decrease in activation energy from 1.2 eV for As₂S₃ down to 0.95 eV for (As₂S₃)_{1-x}(Bi₂S₃)_x with x = 0.14. Recrystallization of bismuth-containing alloys leads to a sharp increase in specific conductivity, and a decrease in the activation energy that can be explained within the framework of the model of micro-inhomogeneous conductivity or by the percolation mechanism.

Keywords: amorphous chalcogenides, DC conductivity, Bi₂S₃.