

УДК 621.315.592

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2024-1-3>

Андрій КЕВШИН

кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3581-8852>

SCOPUS-AUTHOR ID: 35422272900

Тетяна ЯЦИНЮК

аспірантка кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7288-3189>

SCOPUS-AUTHOR ID: 57658704300

Володимир ГАЛЯН

доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0066-7174>

SCOPUS-AUTHOR ID: 35422525700

Ганна ШАВАРОВА

кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0251-9327>

SCOPUS-AUTHOR ID: 6506685303

Віталій АРТЮХ

аспірант навчально-наукового фізико-технологічного інституту, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7785-6072>

Бібліографічний опис статті: Кевшин, А., Яцинюк, Т., Галян, В., Шаварова, А., Артюх, В. (2024). Загальна характеристика халькогенідних напівпровідників та їх застосування (огляд). *Фізика та освітні технології*, 1, 25–30, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2024-1-3>

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ХАЛЬКОГЕНІДНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ (ОГЛЯД)

Халькогенідні напівпровідники (ХН) на сьогодні знаходять широке використання у сучасних пристроях мікро і наноелектроніки, що обумовлено їхніми унікальними фізико-хімічними властивостями. На сьогодні зібрано величезну кількість експериментальних даних про властивості таких напівпровідників, проте багато фундаментальних проблем ще не вирішено. Тому актуальним завданням на сьогодні є систематизувати наукову інформацію про ці матеріали, що дозволить розробляти нові концепції та ідеї стосовно поведінки ХН та їх практичного використання.

У даній роботі розглядається загальна характеристика халькогенідних напівпровідників. Зокрема, акцентовано увагу на особливостях синтезу ХН як у кристалічному, так і в склоподібному станах. Такі матеріали можуть бути леговані рідкісноземельними металами (РЗМ): Er, Nd, Pr, Eu, Yb, тощо. Це розширює область їх практичного використання в оптоелектронній і лазерній техніці.

Особливе місце займають халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН), які характеризуються високою прозорістю в інфрачервоній ділянці спектру, високим показником заломлення, хімічною стійкістю, високою оптичною нелінійністю, що призвело до широкого їх використання в медицині, військовій техніці, космічній галузі та телекомунікаціях. При цьому найбільш стабільними ХСН є бінарні стекла, в склоутворюючу матрицю яких можна вбудувати велику різноманітність атомів, отримавши при цьому широкий композиційний діапазон сполук з різними енергіями забороненої зони і, відповідно, різними фізичними властивостями.

Важливий напрямок розробки високочистих халькогенідних стекел пов'язано з використанням їх як матриці для рідкісноземельних елементів з метою створення твердотільних джерел випромінювання, волоконно-оптичних лазерів та підсилювачів випромінювання середнього ІЧ-діапазонів. Обмежуючим фактором для практичного використання таких матеріалів є необхідність їх синтезу з високою хімічною і фізичною чистотою, з низькою концентрацією або відсутністю гідроксильних, оксидних і вуглеводних груп.

Ключові слова: халькогенідний напівпровідник, сірка, селен, телур, домішкові смуги поглинання.

Andrii KEVSHYN

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3581-8852>

SCOPUS-AUTHOR ID: 35422272900

Tetiana YATSYNIUK

Graduate student of the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7288-3189>

SCOPUS-AUTHOR ID: 57658704300

Volodymyr HALYAN

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0066-7174>

SCOPUS-AUTHOR ID: 35422525700

Hanna SHAVAROVA

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor at the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0251-9327>

SCOPUS-AUTHOR ID: 6506685303

Vitaly ARTYUKH

graduate student of the Educational and Scientific Institute of Physics and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-7785-6072>

To cite this article: Kevshin, A., Yatsyniuk, T., Halyan, V., Shavarova, H., Artyukh, V. (2024). Zahalna kharakterystyka khalkohenidnykh napivprovodnykiv ta yikh zastosuvannia (ohliad) [The main characteristic of chalcogenide conductors and their applications (review)]. *Physics and educational technologies*, 1, 25–30, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2024-1-3>

THE MAIN CHARACTERISTIC OF CHALCOGENIDE CONDUCTORS AND THEIR APPLICATIONS (REVIEW)

Chalcogenide semiconductors (CHS) are currently widely used in modern micro and nanoelectronics devices due to their unique physicochemical properties. To date, a huge amount of experimental data on the properties of such semiconductors has been collected, but many fundamental problems have not yet been solved. Therefore, an urgent task today is to systematize scientific information about these materials, which will allow to develop new concepts and ideas regarding the behavior of HN and their practical use.

This work considers the general characteristics of chalcogenide semiconductors. In particular, attention is focused on the peculiarities of the synthesis of CHN in both crystalline and glassy states. Such materials can be alloyed with rare earth metals (REM): Er, Nd, Pr, Eu, Yb, etc. This expands the field of their practical use in optoelectronic and laser technology.

A special place is occupied by chalcogenide glass-like semiconductors (CSN), which are characterized by high transparency in the infrared region of the spectrum, high refractive index, chemical stability, high optical nonlinearity, which has led to their wide use in medicine, military equipment, the space industry, and telecommunications. At the same time, the most stable CCHs are binary glasses, in the glass-forming matrix of which a large variety of atoms can be incorporated, thus obtaining a wide compositional range of compounds with different band gap energies and, accordingly, different physical properties.

An important direction in the development of high-purity chalcogenide glasses is related to their use as a matrix for rare-earth elements in order to create solid-state radiation sources, fiber-optic lasers and amplifiers of radiation in the mid-IR ranges. A limiting factor for the practical use of such materials is the need for their synthesis with high chemical and physical purity, with a low concentration or absence of hydroxyl, oxide and carbohydrate groups.

Key words: *chalcogenide semiconductor, sulfur, selenium, tellurium, impurity absorption bands.*

Назва халькогенід походить від грецького слова «chalcos», що означає руда та «gen» – походження. До халькогенідів відносять елементи шостої групи періодичної таблиці: сірка (S), селен (Se), телур (Te). Вони існують в природі у вигляді мінералів та можуть бути синтезовані в наукових лабораторіях. Найбільш відомий халькогенідний мінерал FeS_2 – пірит, сульфід заліза, рідше зустрічається в природніх умовах AuTe_2 – калаверит, дителурид золота.

В лабораторіях халькогенідні напівпровідники утворюють додаванням до халькогенідів таких елементів, як Ge, Ga, As, In, Zn, La, Sb Si та ін. Вони характеризуються низькою енергією фононів [1, 2] і, як правило, є прозорими у видимому та інфрачервоному спектральних діапазонах. Халькогенідні кристали та стекла можуть бути леговані рідкісноземельними металами (РЗМ) [3, 4]: Er, Nd, Pr, Eu, Yb, тощо. Оптичне волокно виготовлене із халькогенідного скла пропускає світло в ІЧ діапазоні спектру, тому його застосовують в медицині, військовій техніці, космічній галузі та телекомунікаціях [5, 6].

Бінарні халькогенідні стекла (наприклад GeS_2 , GeSe_2 , As_2S_3 , As_2Se_3 та As_2Te_3) є найбільш стабільними і згідно структурної моделі вважаються подібними до аморфного SiO_2 . При заміні халькогена $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ відбувається зменшення енергії забороненої зони і, відповідно,

змінюється колір халькогенідного скла/кристалу від жовтого (в германієвих) та від червоного (в арсеновмісних) до сірого (рис. 1, 2).

В склоутворюючу матрицю бінарних стекл можна вбудувати велику різноманітність атомів, отримавши при цьому широкий композиційний діапазон сполук. Крім того, халькогеніди деяких елементів не є добрими склоутворювачами (наприклад сульфід галію), але легко зв'язуються із сульфідами германію, натрію або лантану, утворюючи стекла [7, 8]. Модифікований домішками важких металів дисульфід германію можна отримати у склоподібному стані лише за технологією швидкого гартування [9].

Характерні властивості халькогенідних матеріалів описав С. Р. Еліот [14] і класифікував їх за типом атомів, з якими вони зв'язуються, утворюючи при цьому аморфні системи. У таблиці 1 халькогеніди згруповано згідно з компонентним складом.

Прикладом відомого бінарного халькогеніду є трисульфід миш'яку, який переважно існує у скляній фазі. Навпаки, сполуки на основі більш важких халькогенідів, наприклад, на основі телуру, легко кристалізуються, тому їх важко отримати в склоподібному стані без кристалічних включень.

Для застосування кристалічних та склоподібних халькогенідів у ролі активних/пасивних середовищ у лазерній техніці, оптичних

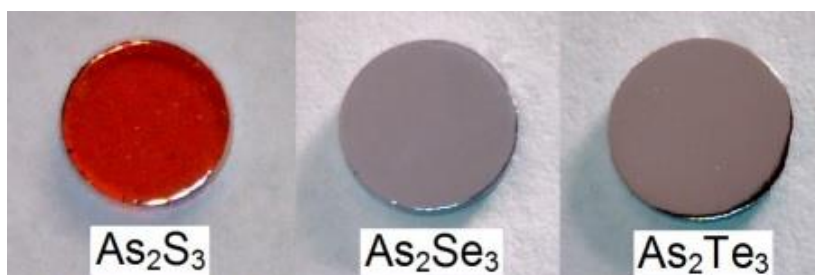


Рис. 1. Фото арсеновмісних халькогенідних стекел [10]



Рис. 2. Фото германієвих халькогенідних кристалів

Таблиця 1

Групи аморфних халькогенідних систем [19]

Група	Приклади халькогенідів
Чисті халькогеніди	S, Se, Te, S_xSe_{1-x}
Халькогеніди з елементами п'ятої групи періодичної системи	(V-VI) As_2S_3 , P_2Se
Тетрагональні халькогеніди	(IV-VI) $SiSe_2$, GeS_2 (III-VI) B_2S_3 , In_2Se_{1-x}
Металічні халькогеніди	MoS_3 , WS_3 , Ag_2S-GeS_2
Халькогалогеніди	As-Se-I, Ge-S-Br, Te-Cl

підсилювачах, оптоволокні і т.п., необхідна висока їх чистота, а також низькі енергетичні втрати в широкому спектральному діапазоні. З огляду на вказані вимоги щодо оптичних властивостей халькогенідних напівпровідників, встановлено, що в матеріалах легованих РЗМ виникають домішкові смуги поглинання, які пов'язують з гідроксильною групою OH^- [15]. Остання виникає в склоутворюючій матриці з водяної пари внаслідок існування неконтрольованих домішок у вихідних хімічних елементах та недосконалості технології синтезу сплаву. Наявність гідроксильної групи призводить до утворення зв'язків із іонами основної речовини, що негативно впливає на радіаційні властивості кристала / скла. У таблиці 2 подано перелік максимумів смуг поглинання, які призводять до енергетичних втрат при проходженні

через них випромінювання та відповідні їм структурні групи.

Висновки. Халькогенідні напівпровідники широко використовують в оптичних приладах, які працюють у видимому та інфрачервоному спектральних діапазонах. Їх можна використовувати як пасивні оптичні фільтри (ZnS , $ZnSe$, As_2S_3), фотоприймачі (PbS , $PbSe$, $GdTe$), а також при легуванні рідкісноземельними металами як оптичні підсилювачі та перетворювачі світла із інфрачервоного спектрального діапазону у видимий. Для ефективної та довготривалої роботи електронних та оптичних пристроїв на основі халькогенідів, надзвичайно важливим є очищення вихідних компонентів та дотримання всіх технологічних процесів при синтезі халькогенідних стекел та вирощуванні монокристалів.

Таблиця 2

Домішкові смуги поглинання у халькогенідних напівпровідниках [16]

Тип напівпровідника за основною компонентою	Довжина хвилі (мкм)	Структурна група
Сульфідні	4,03	S-H
	3,69	
	3,11	
	2,54	
	2,05	
	2,91	SO-H
	2,29	
	1,92	
	1,44	
	6,32	H ₂ O
	2,77	
	2,78	OH
2,84		
Селенідні	3,53	Se-H
	4,12	
	4,57	
	2,92	SeO-H
	4,57	Se-H
Германієві	4,92	Ge-H
	7,8	Ge-O
	12,5	
	20	
Арсенідні	10,8	AsO-H
	5,48	

ЛІТЕРАТУРА:

1. Галян В. В., Яцинюк Т. К., Юхимчук В. О., Вірко С. В., Лящук Ю. М., Валах М. Я., Іващенко І. А., та інші. Оптичні властивості γ -чутливого кристала β -GaLaS₃Er. Журнал фізики D|: *Прикладна фізика*. 2023. № 56. С. 435102.
2. Валах М. Я, Литвинчук А. П., Гаврилюк С., Юхимчук В., Джаган В. та інші. Раманівські та інфрачервоні активні фонони в нелінійному напівпровіднику AgGaGeS₄. *Кристали*. 2023. 13(1). С. 148.
3. Яцинюк Т., Кевшин А., Галян В., Іващенко І., Артюх В., Березнюк О., Тарасенко А. Люмінесцентні властивості стекол Ag₂S-GeS₂ та Ag₂S-GeS₂-Sb₂S₃ легованих ербієм та неодимієм. *Фізика та освітні технології*. 2023. Вип.4. С. 28–34.
4. Блан В., Цой Ю. Г. Zhang X та ін. Минуле, сьогодення та майбутнє фотонних стекол: Огляд на честь Міжнародного року скла ООН 2022. *Прогрес у матеріалознавстві*. 2023. 134. С. 101084.
5. Ву І., Менегнетті М., Тролес Й., Адам Ж-Л. Халькогенідні мікроструктуровані оптичні волокна для генерації середнього інфрачервоного суперконтинууму: інтерес, виготовлення та застосування. *Прикладні науки*. 2018. 8. С. 1637.
6. Кумар А., Шукла Р. К., Кумар А., Гупта Р. Світлові ефекти та дефекти в халькогенідних склоподібних напівпровідниках: огляд. *Інфрачервона фізика та технології*. 2019. 102. С. 103056.
7. Галян В. В, Юхимчук В. О., Гюле Є. Г., Кітик І. В., Жидачевський Я., Іващенко І. А., та інші. Особливості стоксової фотолюмінесценції стекол La₂S₃-Ga₂S₃-Er₂S₃. *Оптичні матеріали*. 2022. 128. С. 112394.
8. Галян В. В., Юхимчук В. О., Гюле Є. Г., Озга К., Єдрика К. Й., Іващенко І. А., та інші. Особливості фотолюмінесценції та нелінійно-оптичні властивості стекол Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S₂-Er₂S₃. *Оптичні матеріали*. 2019. 90. С. 84–88.
9. Березнюк, О., Петрусь, І., Смітюх, О., Олексеюк, І. Склоутворення в квазіпотрійних системах A₂S-B^{IV}S₂-C^VS₃ (A^I-Cu, Ag; B^{IV}-Ge, Sn, C^V-As, Sb). *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2021. Вип. 4. с. 3–10.
10. Лукас П., Коулман Д.Г., Цзян Ш., Ло Т., Ян Ч. Волокна з халькогенідного скла: виготовлення оптичного вікна та придатність для біохімічного зондування. *Оптичні матеріали*. 2015. 47. С. 530–536.

11. Твер'янович А. С., Ціок О. В., Бражкін В. В., Бокова М., Сосет А., Бичков Є. Надзвичайно стабільний скло-подібний GeS_2 , ущільнений при 8,3 ГПа: прихований поліаморфізм, контрастні оптичні властивості, дослідження раманівського розсіювання та DFT та передові програми. *Журнал фізичної хімії Б*. 2023. 127. 45. С. 9850–9860.
12. Мішень для розпилення селеніду германію (II) (GeSe_2). URL: <https://www.funcmater.com/germanium-ii-selenide-gese2-sputtering-target.html>.
13. Порошок телуриду германію (II) (GeTe_2). URL: <https://www.funcmater.com/germanium-ii-telluride-gete2-powder.html>.
14. Еліотт С. Р. Халькогенідні окуляри. *МатерНаукаТехнол.* ВЧ. 1991. 9. С. 438.
15. Лю С., Цзяо Ц., Чжан Є., Чжен Ц., Сун С., Ін Г. Йодид срібла сприяє структурній характеристиці та інфрачервоним властивостям у стеклах $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$. *Інфрачервона фізика та технології*. 2019. 102. С. 103064.
16. Канаморі Т., Терунума Ю., Такаші С., Міясіта Т. Характеристики втрат при передачі скляних волокон без покриття $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ і $\text{As}_{38}\text{Ge}_5\text{Se}_{57}$. *Журнал некристалічних твердих речовин*. 1985. 69. С. 231–242.

REFERENCES:

1. Halyan, V.V., Yatsynyuk, T.K., Yukhymchuk, V.O., Virko, S.V., Lyashchuk, Yu.M., Valakh, M.Ya., Ivashchenko, I.A., et al. (2023). Optical properties of γ -sensing β -GaLaS₃:Er crystal. *Journal of Physics D: Applied Physics.*, 56, P. 435102.
2. Valakh, M, Litvinchuk, A P, Havryliuk, Ye, Yukhymchuk, V, Dzhagan, V. et al (2023). Raman- and Infrared-Active Phonons in Nonlinear Semiconductor AgGaGeS₄. *Crystals*. 2023. 13, p. 148.
3. Yatsyniuk, T., Kevshin, A., Galyan, V., Ivashchenko, I., Artyukh, V., Bereznyuk, O., & Tarasenko, A. (2023). Luminescent properties of $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$ and $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ glasses doped with erbium and neodymium [Luminescent properties of $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2$ and $\text{Ag}_2\text{S-GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ glasses doped with erbium and neodymium]. *Fizyka ta osvichni tekhnologii – Physics and educational technologies*, p. 28–34 [in Ukrainian].
4. Blanc, W., Choi, Y.G., Zhang, X et al. (2023). The past, present and future of photonic glasses: A review in homage to the United Nations International Year of glass 2022. *Progress in Materials Science*, 134, p. 101084
5. Wu, Y., Meneghetti, M., Troles, J., & Adam, J-L. (2018). Chalcogenide Microstructured Optical Fibers for Mid-Infrared Supercontinuum Generation: Interest, Fabrication, and Applications. *Appl. Sci.* 8, P. 1637.
6. Kumar, A, Shukla, R.K., Kumar, A., & Gupta, R. (2019) Light induced effects & defects in chalcogenide glassy semiconductors: A review, *Infrared Phys. Technol.* 102, P. 103056.
7. Halyan, V.V., Yukhymchuk, V.O., Gule, Ye.G., Kityk, I.V., Zhydachevskyy, Ya., Ivashchenko, I.A., et al (2023). Specific features of Stokes photoluminescence of the $\text{La}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$ glasses. *Optical Materials*, 128, P. 112394.
8. Halyan, V.V., Yukhymchuk, V.O., Gule, Ye.G., Ozga, K., Jedryka, K.J., Ivashchenko, I.A., et al. (2019). Photoluminescence features and nonlinear-optical properties of the $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{-Er}_2\text{S}_3$ glasses. *Optical Materials*. 90., P.84–88.
9. Berezniuk, O., Petrus, I., Smitiukh, O., Oleksiuk, I. (2021). Skloutvorennia v kvazipotriinykh systemakh $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S-B}^{\text{IV}}\text{S}_2\text{-C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{I}}\text{-Cu, Ag; B}^{\text{IV}}\text{-Ge, Sn, C}^{\text{V}}\text{-As, Sb}$) [Glass formation in quasi-ternary systems $\text{A}^{\text{I}}_2\text{S-B}^{\text{IV}}\text{S}_2\text{-C}^{\text{V}}_2\text{S}_3$ ($\text{A}^{\text{I}}\text{-Cu, Ag; B}^{\text{IV}}\text{-Ge, Sn, C}^{\text{V}}\text{-As, Sb}$)]. *Problemy khimii ta staloho rozvytku – Problems of chemistry and sustainable development*. p. 3–10 [in Ukrainian].
10. Lucas, P., Coleman, G.J., Jiang, S., Luo, T., & Yang, Z. (2015). Chalcogenide glass fibers: Optical window tailoring and suitability for bio-chemical sensing. *Optical Materials*, Vol. 47, P. 530–536.
11. Tverjanovich, A.S., Tsiok, O.B., Brazhkin, V.V., Bokova, M., Cuisset, A., & Bychkov, E. (2023). Remarkably Stable Glassy GeS_2 Densified at 8.3 GPa: Hidden Polyamorphism, Contrasting Optical Properties, Raman and DFT Studies, and Advanced Applications. *J. Phys. Chem. B* 127 (45), P. 9850–9860.
12. Germanium (II) Selenide (GeSe_2) – Sputtering Target. Retrieved from: <https://www.funcmater.com/germanium-ii-selenide-gese2-sputtering-target.html>.
13. Germanium (II) Telluride (GeTe_2) – Powder. Retrieved from: <https://www.funcmater.com/germanium-ii-telluride-gete2-powder.html>.
14. Elliott, S.R. (1991) Chalcogenide Glasses. *MaterSciTechnol.* VCH. Vol.9. p 438.
15. Liu, X, Jiao, Q, Zhang, Y et al. (2019). Silver iodide promoted structural characterization and infrared properties in $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ glasses. *Infrared Phys Technol.*, 102 p. 103064.
16. Kanamori, T, Terunuma, Y., Takahashi, S., Miyashita, T. (1985). Transmission loss characteristics of $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ and $\text{As}_{38}\text{Ge}_5\text{Se}_{57}$ glass unclad fibers *J. Non-Cryst. Solids*. V.69.p. 231–242.