

**В.Я. Шемет, Ю.В. Садовська**

*Луцький національний технічний університет*

### **ХАЛЬКОГЕНІДИ У СУЧАСНОМУ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ**

*Охарактеризовано бінарні напівпровідникові сполуки, що обмежують квазіпотрійні системи, компонентами яких виступають РЗМ, р- та d- елементи I, II груп, р- елементи III, IV груп Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва та халькогени (р- елементи VI групи). Визначено основні способи використання халькогенідів в сучасних технологіях. Досліджено найбільш вживані сучасні сполуки халькогенідів.*

**Ключові слова:** напівпровідникові сполуки, халькогеніди, інфрачервона область, фазовий перехід.

*Літ. 10.*

**В.Я. Шемет, Ю.В. Садовская**

### **ХАЛЬКОГЕНИДЫ В СОВРЕМЕННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

*Охарактеризованы бинарные полупроводниковые соединения, ограничивающие квазитройные системы, компонентами которых выступают РЗМ, р-и d-элементы I, II группы, р-элементы III, IV группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и халькогены (р-элементы VI группы). Определены основные способы использования халькогенидов в современных технологиях. Исследованы наиболее употребляемые современные соединения халькогенидов.*

**Ключевые слова:** полупроводниковые соединения, халькогениды, инфракрасная область, фазовый переход.

**V.Ya. Shemet, Y.V. Sadovska**

### **CHALCOGENIDES IN MODERN MATERIAL SCIENCE**

*Characterized binary semiconductor compounds that limit quaternary system components which are the rare earth elements, p-and d-elements I, II group, p-elements III, IV of the periodic table of elements and chalcogens (p-elements of group VI). The main uses of chalcogenides in modern technologies has been defined. Studied the most commonly used modern chalcogenide compounds.*

**Keywords:** semiconductor compounds, chalcogenides, infrared region, phase transition.

**Постановка проблеми.** В умовах постійного розвитку сучасна промисловість потребує нових матеріалів, які б задовільняли всі потреби сучасного ринку. З розвитком науки і техніки перелік використовуваних матеріалів доповнюють нові матеріали з оптимальними властивостями. Розвиток науки і техніки досяг тієї межі, коли класичні матеріали не задовільняють їх потреб. Тому закономірно виникає проблема пошуку матеріалів з якісно новими властивостями. У наш час кількість напівпровідникових матеріалів, що застосовуються, значно розширена. Синтезовано ряд речовин, які мають важливе практичне значення.

Важливим напрямком сучасного напівпровідникового матеріалознавства є ускладнення досліджуваних систем і, відповідно, речовин, які в них утворюються. Серед складних напівпровідникових систем важливе місце займають тернарні та тетрарні халькогенідні системи, утворені бінарними напівпровідниковими сполуками, компонентами яких виступають РЗМ, р- та d- елементи I, II груп, р- елементи III, IV груп Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва та халькогени (р- елементи VI групи) [1, 2].

Рідкісноземельні метали (РЗМ), їх сполуки та сплави за останні роки завоювали велике визнання в науці і техніці. Завдяки своїм унікальним властивостям, зокрема магнітним характеристикам, інтерметалічні сполуки використовують у електроніці, радіо – та електротехніці. Халькогеніди досліджуються завдяки їхнім специфічним термічним, електричним і оптичним властивостям. Матеріали на їх основі знайшли застосування в інфрачервоній та лазерній техніці, нелінійній оптиці, термоелектричних генераторах, запам'ятовуючих пристроях. Нові халькогенідні матеріали використовують для одержання плівок та композитів, вирощування монокристалів, виготовлення елементів напівпровідникових приладів.

РЗМ ефективно використовуються в металургії. Вони є цінними легуючими добавками до металів та сплавів, сприяють покращенню мікроструктури і властивостей, підвищують жаростійкість та міцність сплавів, їх антикорозійні властивості [2].

**Метою даного дослідження** є встановлення доцільності використання халькогенідів у сучасному матеріалознавстві, визначення основних напрямів їх використання.

**Основні методи дослідження.**

**Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз.** Розрізняють рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз. Завдання першого – ідентифікація кристалічної речовини за таблицями рентгеновського показника. Найчастіше для рентгенофазового аналізу використовують

метод порошку. Кінцевим завданням рентгеноструктурного аналізу є одержання даних, за якими можна побудувати просторову модель кристалічної речовини: визначення сингонії та параметрів елементарного паралелепіпеда; типу решітки Браве; точкової та просторової групи; числа формульних одиниць в елементарному паралелепіпеді; координат атомів. Основні методи рентгеноструктурного аналізу: Лауе, обертання коливання, гоніометричні та порошку.

Основною задачею рентгенофазового аналізу є ідентифікація різних фаз в їх суміші на основі аналізу дифракційної картини. Проходження рентгенівського випромінювання через речовину супроводжується взаємодією рентгенівських променів з речовиною. Відомо три типи взаємодії: розсіювання рентгенівського випромінювання (зі зміною і без зміни довжини хвилі), фотоелектричний ефект і утворення електронно-позитронних пар.

Речовина, яка піддається дії рентгенівського випромінювання, випускає вторинне випромінювання, довжина хвилі якого або дорівнює довжині падаючих променів, або незначно відрізняється. При розсіюванні без зміни довжини хвилі змінне електромагнітне поле, яке створюється пучком рентгенівських променів, викликає коливання електронів опромінюваної речовини, і вони стають джерелом когерентного випромінювання.

Внаслідок когерентності променів, які розсіюються різними атомами, можуть дифрагувати. Відстань між атомними площинами в кристалах співрозмірні з довжинами хвиль рентгенівських променів, тому кристал є дифракційною решіткою для рентгенівського випромінювання.

Для виникнення дифракційної картини необхідно, щоб виконувалась умова:

$$2d\sin\theta = n\lambda - \text{рівняння Вульфа - Брега;}$$

а також три умови Лауе:

$$a(\cos\varphi_1 - \cos i_1) = h\lambda;$$

$$b(\cos\varphi_2 - \cos i_2) = k\lambda;$$

$$c(\cos\varphi_3 - \cos i_3) = l\lambda,$$

де  $d$  - міжплощинні віддалі;  $\theta$  - кут падіння;  $n$  - порядок відбиття;  $\lambda$  - довжина хвилі;  $a, b, c$  - періоди ідентичності;  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  - кути падіння рентгенівських променів;  $i_1, i_2, i_3$  - кути відбиття рентгенівських променів;  $h, k, l$  - індекси площини.

На використанні рівняння Вульфа-Брега базуються всі ті розрахунки рентгеноструктурних досліджень, що зв'язані з міжплощинними віддальми в кристалі [1, 3].

**Електронографія та нейтронографія.** Існує певна аналогія в законах дифракції рентгенівського випромінювання та пучка електронів або нейтронів у кристалах, але розсіювання як електронів, так і нейтронів відбувається внаслідок взаємодії з нуклонами ядер, тоді як рентгенівське випромінювання розсіюється при взаємодії з електронними оболонками.

Дифракція електронних променів значно сильніша, ніж рентгенівських, але внаслідок інтенсивного поглинання їх атомами електронні промені проходять лише крізь тоненькі пластинки кристалів. Тому електронографія незамінна при дослідженні поверхневих шарів, дрібнодисперсних фаз та дуже малих кількостей речовин. Так кристалічну структуру Полонію було визначено електронографічним методом у зразку, що містив лише  $10^{-7}$  г.

Джерелом пучка нейтронів є атомний реактор, тому метод нейтронографії дуже дорогий. Поки, що не вдається добувати вузькі монохроматичні пучки нейтронів. Звичайно пучок нейтронів містить невеликий інтервал довжини хвиль (близько 0,108 нм). Фактори розсіювання нейтронів, на відміну від атомних факторів для рентгенівського випромінювання, практично однакові для більшості елементів, але для деяких, зокрема  $^1\text{H}$  і Марганцю, мають від'ємну величину, тому основне застосування методу електронографії – локалізація атомів водню в структурі.

**Основні результати дослідження.** Щоб говорити про застосування халькогенідів, для початку розглянемо їх властивості. Властивості халькогенідів різноманітні. В основному, вони мають ковалентний зв'язок. Ширина забороненої зони від сотих часток до 4 еВ. Із збільшенням температури в багатьох халькогенідів зменшується рухливість носіїв струму, оскільки вони розсіюються на оптичних коливаннях решітки за законом  $U = T - 5/2$ . Провідність їх залежить від домішок, причому роль донорів і акцепторів можуть грати стехіометричні дефекти кристалів. Більшість сульфідів, селенідів і телуридів мають ширину забороненої зони в межах 0,01...0,5 еВ.

Всі халькогеніди застосовуються як високочутливі індикатори ІЧ-випромінювання, використовують як фоторезистори в фотолітографії. Охолодження фоторезисторів на їх основі зміщує фотопровідність в область довгих хвиль і збільшує чутливість вимірювальних приладів. При цьому значно зменшується фон від теплових переходів електронів. Халькогеніди широко використовуються в вигляді халькогенідного скла, наприклад, в виробництві компакт- і dvd-

дисків. Також халькогеніди використовують як резистивні елементи в PCRAM (пам'ять зі зміною фазового стану).

Халькогеніди є вихідними матеріалами для створення методом резистивного або електронно-променевого випаровування прозорих тонкоплівкових інтерференційних покриттів, які змінюють і регулюють оптичні властивості деталей з скла, кварцу, монокристалів [4, 5]. Основне їх застосування – виготовлення одношарових і багатшарових (в якості компонента високого заломлення) оптичних покриттів, охоплюють видимий і інфрачервоний діапазони спектра. Для виконання просвітлюючої (антивідбиваючої) і відбиваючої функцій, в ролі інтерференційних фільтрів, світлорозподілювачів, діелектричних і захисних покриттів в системах оптичного приладобудування різного призначення (наприклад, в якості діелектричних відбиваючих покриттів на різні області спектру і в ряді інших застосувань). Напівпровідникові властивості халькогенідних матеріалів обумовлюють їх використання в інтерференційній оптиці в спектральному діапазоні, який відповідає енергіям, менших значень ширини забороненої зони. Характерними ознаками є:

- високе значення показника заломлення;
- висока відносна щільність плівок;
- гарне суміщення стандартного матеріалу оптичних покриттів для видимої та інфрачервоної областей, яким є цинк сульфід, з іншими напівпровідниками (отримання товстих плівок, володіють міцністю при роботі в інфрачервоному діапазоні) і фторидними плівками (підвищення ефективності просвічування і поліпшення експлуатаційних властивостей) [6].

Ще одне з застосувань халькогенідів – це створення нового типу енергонезалежної пам'яті – пам'яті на основі фазового переходу (також відома як PCM, PRAM, PCRAM, OvonicUnifiedMemory, Chalcogenide RAM і C-RAM). PRAM – одна з нових технологій пам'яті.

Властивості халькогенідів з точки зору потенційної технології пам'яті вперше були досліджені Стенфордом Овшінським з компанії EnergyConversionDevices [7].

Халькогеніди свинцю є базовими матеріалами для створення термоелектричних перетворювачів, а також фотоприймальних і випромінюючих структур інфрачервоного діапазону оптичного спектру. Основним фактором, що визначає фізико-хімічні властивості і робочі характеристики приладових структур є дефектна підсистема базового матеріалу. Халькогеніди свинцю – сульфід PbS, селенід PbSe і телурид PbTe – сріблясто-сірі кристали кубічної сингонії (типу NaCl); при тиску вище 2,4...4,2 МПа стійка ромбічна модифікація (типу SnS). Халькогеніди свинцю та їх тверді розчини – напівпровідникові матеріали, які застосовують у електроніці та радіотехніці. Наприклад: PbSe – матеріал для фоторезисторів, фотоприймачів і випромінювачів в ІЧ діапазоні, активне середовище в інжекції, лазерах, може перебудовувати довжину хвилі від 8,5 до 12 мкм; PbTe – фотопровідник при низьких температурах, матеріал для ІЧ оптики, цінний матеріал для інфрачервоних лазерів, які можуть змінювати довжину хвилі. Це якраз припадає на довжину хвиль, які добре пропускає земна атмосфера. При цьому, деформуючи кристал звуковими хвилями, можна здійснити частотну модуляцію випромінювання.

Сульфіди кадмію та цинку використовуються як фоторезистори, чутливі до видимої області. Максимум чутливості – 0,52 мкм. Халькогеніди цинку і кадмію, леговані деякими металами, мають високі люмінесцентні властивості, тобто їх використовують як люмінофори. При цьому кількість і природа легованих домішок зміщує смуги випромінювання люмінесценції в кінескопах, відеотехніці і т.д.

Бісмут телурид ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) – кращий термоелектричний матеріал, який використовується в основному для термоелектричних генераторів і холодильників. Він має ромбоїдричну кристалічну структуру, що складається з атомів, розташованих перпендикулярно до самої діагоналі ромбоїдрів [8]. При цьому між шарами зв'язок слабкий, тобто характерна анізотропія. Ширина забороненої зони  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  дорівнює 0,13 eV. При охолодженні ширина забороненої зони зростає і становить від 0,13 до  $9,5 \cdot 10^{-5}$  eV. В основному  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  – кристали p- типу, а якщо як домішку додати йод, то отримуємо кристали n- типу. На практиці застосовується не чистий  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , а сплави типу  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  або  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Халькогеніди олова – сполуки олова з Сульфуром – SnS, SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, з селеном – SnSe, SnSe<sub>2</sub> та з телуром – SnTe. Це кристали, напівпровідники, не розчинні у воді. Взаємодіють з концентрованими HNO<sub>3</sub> та H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, царською горілкою. SnS розчиняється також в концентрованій хлоридній кислоті і розчинах полісульфідів лужних металів і амонію, SnS<sub>2</sub> – в розчинах сульфідів лужних металів і амонію. Халькогеніди олова – матеріали для термоелектричних генераторів (SnTe), фоторезисторів (SnS, SnS<sub>2</sub>, SnSe), фотодіодів (SnS, SnSe), перемикачів у запам'ятовуючих

пристроях ЕОМ ( $\text{SnS}_2$ ,  $\text{SnSe}_2$ ); в техніці застосовують  $\text{SnSe}$  і  $\text{SnTe}$ . Сульфід  $\text{SnS}$  – каталізатор полімеризації, використовується для отримання  $\text{SnO}_2$ ;  $\text{SnS}_2$  – пігмент (імітатор золота) для "позолочення" (дерева, гіпсу); тверді розчини на основі  $\text{SnSe}$ ,  $\text{PbSe}$  – матеріали для ІЧ оптоелектроніки, лазерної техніки. Сульфід  $\text{GeS}_2$  та  $\text{GeSe}_2$  є склоутворювачами. Сульфід  $\text{GeS}_2$  використовується для оптичних елементів технологічних  $\text{CO}_2$ -лазерів.

Нанорозмірні халькогеніди металів (сполуки металів з сіркою, селеном або телуrom) відносяться до перспективних матеріалів для сучасної електроніки та інших областей техніки і технології, використовуються в якості матеріалів для фотокатодів, гетеропереходів і фоторезисторів, лазерних матеріалів, компонентів люмінофорів, термоелектричних перетворювачів, матеріалів для оптичних, магнітних і напівпровідникових пристроїв, в антифрикційних композиціях, як каталізатори в органічному синтезі і нафтопереробці. Дослідження халькогенідів металів, виконані в останні 10...15 років, показали, що перехід від макро- і мікророзмірів до розмірів в інтервалі 1...100 нм призводить до якісних змін фізико-хімічних властивостей (електропровідності, магнетизму, поглинання і випромінювання світла, оптичного заломлення, термостійкості, міцності), до прояву каталітичної або реакційної здатності сполук і унікальних властивостей одержуваних на їх основі матеріалів, що не спостерігаються у макро- і мікроскопічних тіл тієї ж хімічної природи. Ці особливості наноматеріалів виступають як визначальний фактор для розвитку нанотехнологій в сучасній науці і техніці. Різноманітність областей і форм застосування наночасток халькогенідів металів стимулюють розробку простих і доступних способів їх отримання.

Міжнародною групою дослідників створено фотогальванічний пристрій на основі дихалькогеніду перехідного металу (Цирконій або Ніобій), товщина якого становить лише кілька атомів, а квантова ефективність, що являє собою частку фотонів, які конвертуються в електрони, досягає 30 %, що дозволяє виключити обмеження на застосування сонячних батарей. У результаті отримана нова гетероструктура на двовимірних атомних кристалах, завдяки якій стане можливо виготовляти, наприклад, сонячні батареї для зарядки ноутбука або мобільного телефону, що володіють гнучкістю [9]. Структура цього пристрою складається з шару графену і дихалькогеніду перехідного металу, що є напівпровідним матеріалом, і являє собою шаруватий матеріал, що володіє двовимірною кристалічною решіткою, у вигляді рівносторонніх трикутників. Вони в свою чергу розташовуються між кристалічною решіткою, утвореною атомами халькогенів – Сульфуру, Селену і Телуру, яка має вигляд тригональної площини, через що в ній виявляються сингулярності Ван-Гофа, завдяки яким електрони цих елементів стають сприйнятливими до фотонного опромінення. Отриманий дослідниками матеріал складається з декількох шарів – зовнішнього, що є захисним ізолятором (нітрид бору), під яким розташовується шар міцного, прозорого і гнучкого провідника (графен), а під ним вже розміщений дихалькогенід перехідного металу. У результаті опромінення дихалькогенідного шару відбувається відрив електронів, які збираються в графеновому шарі, з якого і знімається різниця потенціалів. Товщина отриманого матеріалу близько 20 Å, таким чином сонячна зарядка для ноутбука, побудована на його основі буде мати невеликі габарити і масу, що дозволить купити сонячну батарею за набагато меншою ціною [10].

Самарій та європей сульфіді, селеніди і телуриди належать до напівпровідникових сполук з складною енергетичною структурою, зумовленою наявністю у забороненій зоні вузької енергетичної смуги утвореної f-електронами атомів металу. Це надає кристалам цілого ряду унікальних властивостей, завдяки яким вони можуть бути використані у найрізноманітніших галузях приладобудування. Самарій та європей халькогеніди кристалізуються зі значним відхиленням від стехіометрії (до кількох атомних відсотків), і в межах області гомогенності фізико-хімічні властивості можна змінювати шляхом контролю дефектної підсистеми. При цьому, для встановлення типу та концентрації точкових дефектів, необхідно визначити енергії їх утворення. Сульфіді  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{S}_3$  та  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  володіють високою твердістю, термостійкістю та широкою областю прозорості. Тому ці сполуки використовують для оптичної кераміки. Телурид  $\text{GeTe}$  є напівпровідниковим матеріалом та володіє р-типом провідності.

**Висновки.** Досліджено використання халькогенідів у сучасному матеріалознавстві. Охарактеризовано найбільш вживані сполуки на основі халькогенідів, описано їх застосування в сучасних технологіях. За результатами досліджень можна зробити висновок, що халькогеніди за рахунок високого показника заломлення, високої відносної щільності плівок на їх основі, можливості використання в видимій і інфрачервоній областях роблять їх незамінними матеріалами для вирішення цілого ряду матеріалознавчих питань. В силу того, що аморфний і кристалічний стан халькогенідів різко відрізняється значенням електричного опору, використання їх для нового

типу енергонезалежної пам'яті відкриває широкі перспективи використання халькогенідів в науці і техніці.

1. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников / Я.С. Уманский – М.: Металлургия, 1969. – 496 с.
2. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Н.Х. Абрикосов, Л.В. Порецкая и др. – М.: Наука, 1975. – С. 49-74.
3. Бергер Л.И. Диаграммы состояния систем  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{SnSe}$  и  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}$  / Л.И. Бергер, Е.Г. Котина // Неорган. материалы. – 1973. – Т. IX, №3. – С. 368-370.
4. Олексеюк І.Д. Квазіпотрійні халькогенідні системи / І.Д. Олексеюк – Луцьк: Вежа – ВДУ ім. Лесі Українки, 1999. – Т. I. – 168 с.
5. Олексеюк І.Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах  $\text{Me}-\text{B}^{\text{V}}-\text{C}^{\text{VI}}-(\text{D}^{\text{VII}})$ : монографія / І.Д. Олексеюк – Луцьк: Вежа, 1993. – 347 с.
6. Grizik A.A. Lanthanum sesquisulfides ( $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ) related to delta holmium sulfide / A.A. Grizik, A.A. Eliseev, G.P. Borodulenko, G.M. Kuz'micheva, V.A. Tolstova // Z. Neorg. Chem. – 1976. – V. 21. – P. 3208-3211.
7. Бестаев М.В. Управление зародышеобразованием при выращивании монокристаллов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  из газовой фазы / А.И. Горелик, М.В. Бестаев // Изв. ТЭТУ С. Петербург, 1996. – Вып. 495. – С. 50-53.
8. MacLachlan M.J. Synthesis and crystal structure of delta-( $\text{GeS}_2$ ), the first germanium sulfide with an expanded framework structure / M.J. MacLachlan, S. Petrov, R.L. Bedard, I. Manners, G.A. Ozin // Angew. Chem. Int. ed. – 1998. – V. 37(15). – P. 2076-2079.
9. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц / Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии, 1998. – Т. 67. – №2. – С. 125-140.
10. Губин С.П. Перспективные направления наноауки: химия наночастиц полупроводниковых материалов / С.П. Губин, Н.А. Катаева, Г.Б. Хомутов // Известия Академии наук. Серия химическая, 2005. – № 4. – С. 811.

Стаття надійшла до редакції: 20.02.2014