УДК 53.096

СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МАТРИЦЕ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА С ПРИМЕСЯМИ СЕРНИСТОГО КАДМИЯ

***Калмыков Р.М., Жекамухов З.А., Кармоков А.М.**

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*kalmykov.rustam@yandex.ru

Аннотация. *Исследованы структурные и фазовые изменения в теллуриде свинца с присадками сернистого кадмия. Показано, что в молекулах, образующих новые фазы, наблюдается изменение кристаллических структур и параметров решетки. Чем больше концентрация этих примесных атомов, тем больше параметр решетки для фазы CdTe, имеющей структуру сфалерита. При увеличении концентрации примеси сернистого кадмия образуются новые трехкомпонентные фазы без содержания свинца, которые можно представить в виде твердого раствора переменного состава.*

Ключевые слова: теллурид свинца, термоэлектрический материал, сульфид кадмия, кристаллическая решетка, рентгенофазовый анализ, параметры решетки

STRUCTURAL AND PHASE CHANGES IN A LEAD TELLURIDE MATRIX WITH ADDITIVES OF CADMIUM SULPHIDE

Kalmykov R.M., Zhekamukhov Z.A., Karmokov A.M.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. *Structural and phase changes in lead telluride with cadmium sulfide additives have been studied. It has been shown that the crystal structures and lattice parameters of the molecules forming new phases change. The higher the concentration of these impurity atoms, the larger the lattice parameter a for the CdTe phase with the sphalerite structure. As the concentration of cadmium sulfide increases, new three-component phases without lead content are formed, which can be represented as a solid solution with variable composition.*

Keywords: lead telluride, thermoelectric material, cadmium sulfide, crystal cell, X-ray phase analysis, lattice parameter

Функциональные свойства сплавов полупроводниковых соединений имеют особенности, отличные от других сплавов, и многие из них применяются в возобновляемой энергетике в качестве преобразователей тепловых энергий в электрическую и наоборот [1-4]. Одним из таких перспективных материалов является теллурид свинца (PbTe) с примесями различных металлов и полупроводниковых соединений, например сернистый кадмий. Однако диаграмма состояния этой системы мало изучена и требуются дополнительные исследования. Полупроводниковые свойства подобных сплавов существенно определяются особенностями их фазовых диаграмм. При условии одинаковой чистоты исходных элементов тип проводимости и концентрация носителей зарядов полученных соединений зависят от технологии приготовления материалов. Анализ диаграммы состояния показывает, что сплавы на основе теллурида свинца относятся к соединениям типа $A^{IV}B^{VI}$, которые могут существовать не только при точном стехиометрическом соотношении компонентов, но и в некоторой заметной степени отклонения от него [5]. В системе Pb–Te максимальная температура плавления (924 °C) сдвинута в сторону составов с избытком Te (50,002 ат.%). Диаграммы состояния такого типа, с отклонением максимальной температуры плавления от стехиометрического состава, характерны для соединений, склонных к образованию де-

фектов, и часто наблюдаются среди различных халькогенидов. Кристаллическая структура соединения имеет вид хлорида натрия (NaCl).

Сернистый кадмий (CdS) относится к соединениям типа $A^{II}B^{VI}$, которые являются широкозонными полупроводниками с наличием прямых переходов. Как правило, этот класс соединений имеет несколько модификаций, из которых основными для всех являются сфалерит и вюрцит. Эти структуры очень близки между собой и характеризуются одинаковыми координационными числами. Для всей группы соединений данного типа сфалеритная структура является низкотемпературной модификацией, а вюрцитная – высокотемпературной.

Отклонения состава соединений типа $A^{II}B^{VI}$ от стехиометрии существенно влияют на тип проводимости и электрофизические свойства материалов [6–8]. Поэтому этот класс соединений характеризуют как фазы переменного состава, для которых термодинамические условия равновесия в системе кристалл-газ имеют первостепенное значение.

В настоящей работе рассматриваются методические особенности и способ получения сплавов на основе PbTe с присадками CdS при ультразвуковом воздействии на расплав.

Для получения сплавов использовалась экспериментальная установка, блок-схема которой представлена на *рисунке 1*.

По указанной методике были приготовлены образцы PbTe с добавками CdS различных мольных концентраций (1, 3, 5, 8 и 10 мол %). В качестве исходных компонентов использовались свинец особой чистоты (99,999 %), теллур особой чистоты (99,999 %) и сернистый кадмий особой чистоты.

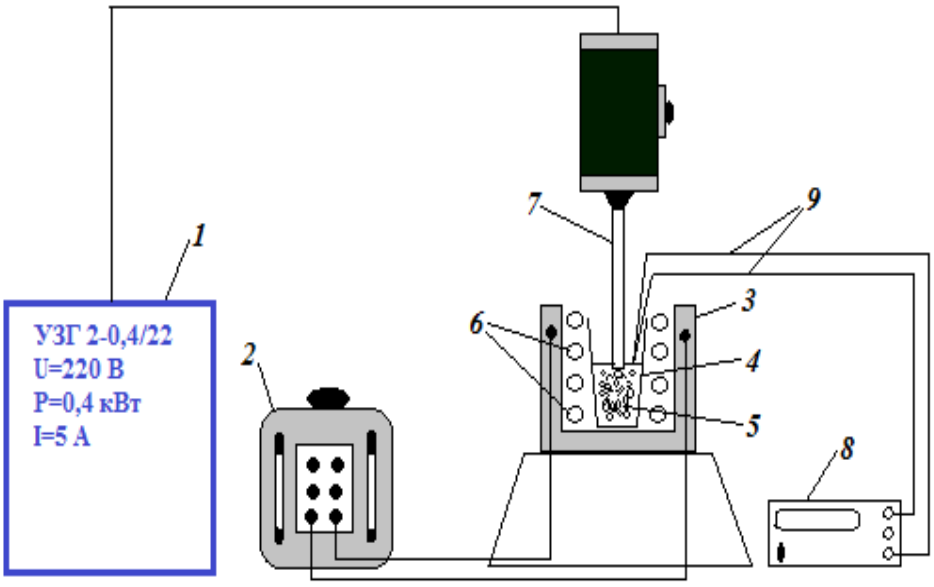

Рисунок 1 – Блок-схема экспериментальной установки: *1* – ультразвуковой генератор; *2* – источник питания; *3* – нагревательный элемент; *4* – тигель с расплавом; *5* – расплав; *6* – спираль нихромовая; *7* – волновод; *8* – датчик температуры; *9* – термопара

Методика приготовления исследованных материалов более подробно описана в [9, 10]. Процесс синтеза проводился под флюсом буры при температуре 1183 К. Образовавшийся расплав подвергался ультразвуковому воздействию частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт. Далее расплав выдерживался в течение 15 мин при температуре 1203 К. Полученный расплав охлаждался со скоростью 130 град/мин до температуры 823 К, после чего подвергался гомогенизирующему отжигу в течение 8 часов. В целях стабилизации структуры, исследуемые образцы подвергались повторному изотермическому отжигу в течение 10 часов при температуре 750 К.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 центра коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ [11]. Результаты исследования фазового состава сплавов различных CdS в PbTe представлены в *таблице 1*.

Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа исследованных материалов

Конц. CdS в PbTe, %	Фазы в сплавах	Индекс грани	Класс симметрии	Параметры решетки	Объем	Плотность
0	PbTe	Куб.	Fm-3m	*a*=6,45900	269,46	8,253
1	PbTe	Куб.	Fm-3m	*a*=6,45900	269,46	8,253
	$(Cd_{0,16}Pb_{0,84})Te$	Куб.	Fm-3m	*a*=6.45400	268,84	8,272
	CdTe	Куб.	F-43m	*a*=6,41000	278,45	5,725
	$Pb(S_{0,6}\ Te_{0,4})$	Куб.	Fm-3m	*a*=6,46000	269,59	8,249
3	PbTe	Куб.	Fm-3m	*a*=6.46100	269,71	8,245
	$Cd(S_{0,6}\ Te_{0,4})$	Гексаг.	P63mc	*a*=4,40430	121,04	5,784
				c=7,20530		
	CdTe	Куб.	F-43m	*a*=6,43000	278,45	5,725
	$(Cd_{0,06}Pb_{0,94})S$	Куб.	Fm-3m	*a*=6,10500	117,87	5,803
5	PbTe	Куб.	Fm-3m	*a*=6,45410	268,85	8,245
	$CdS_{0,6}\ Te_{0,4}$	Куб.	F-43m	*a*=6,43140	266,02	5,871
	CdTe	Куб.	Fm-3m	*a*=6,45000	263,37	6,053
8	CdTe	Куб.	Fm-3m	*a*=6,46300	263,37	6,053
	PbTe	Куб.	Fm-3m	*a*=6,43900	266,97	8,150
	$CdS_{0,9}\ Te_{0,1}$	Куб.	F-43m	*a*=6,46140	266,02	5,871
10	PbTe	Куб.	Fm-3m	*a*=6,45900	269,46	8,190
	CdTe	Куб.	F-43m	*a*=6,48000	272,10	5,859
	$Cd(S_{0,6}\ Te_{0,4})$	Гексаг.	P63mc	*a*=4,42430	121,04	5,784
				c=7,20530		
	$Cd(S_{0,7}\ Te_{0,3})$	Гексаг.	P63mc	*a*=4,36000	117,87	5,803
				c=7,16000		

Рентгеноструктурные исследования показывают, что в результате изотермического отжига в образцах образуются несколько полупроводниковых соединений. Сохраняется PbTe с кубической сингонией и при концентрации 1 мол % образуется новая фаза CdTe со структурой сфалерита. Параметры решетки чистых соединений согласуются с данными [12]. В обеих фазах с увеличением в сплаве концентрация CdS изменяются параметры решетки (*рисунок 2*).

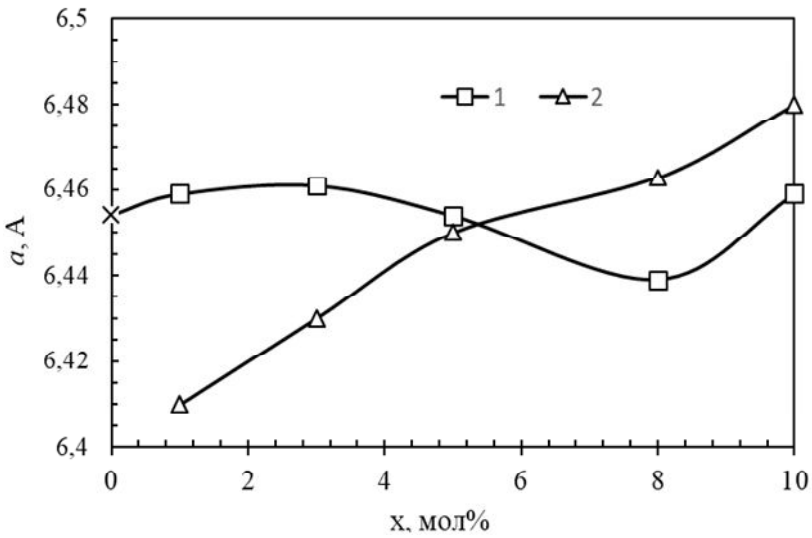

Рисунок 2 – Зависимость параметра решетки PbTe (1) и CdTe (2) от концентрации CdS в четырехкомпонентной системе PbTe–CdS

В концентрационной зависимости PbTe имеет минимум при концентрации CdS (8 мол %), а в CdTe наблюдается монотонное возрастание параметра решетки с увеличением концентрации. Причем для фазы CdTe при меньших концентрациях (1 и 3 мол %) значения объема больше и плотность меньше, чем в других соединениях. Эти изменения, очевидно, связаны с образованием новых трехкомпонентных сплавов полупроводниковых соединений с кубической сингонией: $(Cd_{0,16}Pb_{0,84})Te$; $Pb(S_{0,6}Te_{0,4})$; $(Cd_{0,06}Pb_{0,94})S$ и трех соединений с гексагональной сингонией $Cd(S_{1-x}\,Te_x)$ со значениями x=0,1, 0,3 и 0,4 образующиеся при различных концентрациях CdS в PbTe. Первые три соединения с содержанием Pb образуются только при концентрациях CdS в сплаве до 3 мол %. В этих пределах наблюдается небольшое возрастание параметра решетки в структуре PbTe. При более высоких концентрациях CdS в сплаве эти фазы не обнаруживаются и формируются новые трехкомпонентные фазы без содержания свинца, но с преобладанием кадмия, т. е. $CdS_{0,6}Te_{0,4}$, $CdS_{0,9}Te_{0,1}$ $CdS_{0,7}Te_{0,3}$, которые можно представить в виде твердого раствора переменного состава $CdS_{1-x}Te_x$.

Таким образом, использованная в настоящей работе технология приготовления поликристаллических полупроводниковых материалов на основе теллурида свинца позволяет получать однородные образцы для высокотемпературных областей применения. Показано, что в молекулах образующихся новых фаз наблюдается изменение кристаллических структур и параметров решетки. Причем чем больше концентрация этих примесных атомов, тем больше параметр решетки *a* для фазы CdTe, имеющей структуру сфалерита. При увеличении концентрации примеси CdS образуются новые трехкомпонентные фазы без содержания свинца, которые можно представить в виде твердого раствора переменного состава $CdS_{1-x}Te_x$. Легирующая примесь и основная матрица характеризуются различными кристаллическими структурами и типами связей, однако в ограниченных количествах они смешиваются в твердом состоянии.

Библиография

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968. 382 с.

2. Зимин С.П., Горлачев Е.С. Наноструктурированные халькогениды свинца. Ярославль: ЯрГУ, 2011. 232 с.

3. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010. Т. 180, № 8. С. 821–837.

4. Калмыков Р.М. Влияние примеси CdSe на термоэлектрические свойства сплавов PbTe: дис… канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2020. 146 с.

5. Чижиков Д.М. Теллур и теллуриды. М.: Наука, 1966. 286 с.

6. Калмыков Р.М., Кармоков А.М., Шомахов З.В., Кармокова Р.Ю. Исследования влияния примеси CdSe на температурные зависимости термоэлектрических свойств сплавов PbTe // Прикладная физика. 2020. № 3. С. 52–56.

7. Калмыков Р.М., Кармоков А.М., Шомахов З.В., Дышекова А.Х. Наноразмерные структуры в матрице PbTe с примесями CdSe // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. № 13. С. 187–196.

8. Калмыков Р.М., Кармоков А.М., Шомахов З.В., Кармокова Р.Ю. Исследования изменения проводимости твердых растворов на основе PbTe с примесями CdSe // Прикладная физика. 2023. № 1. С. 56–60.

9. Калмыков Р.М., Кармоков А.М. Методические особенности синтеза полупроводниковых сплавов на основе теллурида свинца // Известия КБГУ. 2016. Т. 6, № 4. С. 31–34.

10. Калмыков Р.М., Кармоков А.М. Способ получения термоэлектрического материала для термоэлектрических генераторных устройств на основе теллурида свинца // Патент на изобретение № 2642890. Опубликовано: 29.01.2018. 6 с.

11. Дифрактометр рентгеновский ДРОН-6. Руководство по эксплуатации Я61.210.074 РЭ. СПб.: Научно-производственное предприятие Буревестник. 2002. 56 с.

12. Шаров М.К. ТермоЭДС и удельная электропроводность твердых растворов $Pb_{1-x}Cd_xTe$ // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 17–20.